

LES NOUVEAUX

Précis

BRÉAL

Physique

Thermodynamique

PC-PSI

Cours

Méthodes

Exercices résolus

N. CHOIMET

Nouveau programme

Bréal
L'ÉDITEUR DES PRÉPAS

Copyrighted material

Copyrighted material

LES NOUVEAUX

Précis

BRÉAL

Thermodynamique

PC - PSI

Nicolas CHOIMET

Professeur en classes préparatoires scientifiques PC*
au Lycée Michel Montaigne à Bordeaux

This one
JK9G-97S-S6FU

1, rue de Rome - 93561 Rosny-sous-Bois cedex

Bréal éditions

Copyrighted material

LES NOUVEAUX

Précis

BRÉAL

Mathématiques 2e année

- Algèbre et Géométrie / PC
- Algèbre et Géométrie / PSI
- Analyse / PC
- Analyse / PSI

Physique 2e année

- Mécanique / MP - PC
- Mécanique des fluides / PC - PSI
- Électromagnétisme / PC - PSI
- Physique des ondes / PC - PSI
- Électrotechnique / PSI
- Électronique / PSI
- Optique / MP - PC - PSI - PT
- Thermodynamique / PC - PSI

Chimie 2e année

- Chimie organique / PC
- Thermodynamique – Matériaux / PC
- Chimie / PSI

Exercices 2e année

- Mathématiques / PC - PSI
- Physique / PC
- Physique / PSI

Nous remercions M. Rodolphe Boisgard, maître de conférences à l'Université de Bordeaux-I, pour ses remarques et suggestions qui ont suscité des discussions fructueuses.

Maquette et couverture : Sophie Martinet.
Réalisation : Édicompo.

© Bréal 2004
Toute reproduction même partielle interdite.
Dépôt légal : août 2004.
ISBN 2 7495 0402 3

Copyrighted material

Avant-propos

Les Nouveaux Précis Bréal ont conçus pour apporter aux étudiants des classes préparatoires **une aide efficace dans leur travail**. Tout en conservant la rigueur des éditions précédentes, nous nous sommes efforcés d'aplanir au mieux toutes les difficultés inhérentes au discours scientifique. Nous savons par expérience que le rythme de la prépa n'autorise aucune perte de temps, et nous pensons qu'une explication claire et précise permet d'éviter au lecteur tout « blocage » inutile.

Strictement conforme au nouveau programme, cet ouvrage s'adresse à tous les étudiants de deuxième année des filières PC et PSI (principalement pour le chapitre 3). Chaque chapitre est divisé en trois parties complémentaires.

- Le **Cours**, qui présente les principaux raisonnements à comprendre et à connaître, accompagnés de nombreuses applications directes afin d'assimiler immédiatement les notions traitées.

- Les pages **Méthodes**, qui contiennent deux rubriques indispensables à la progression personnelle : *L'essentiel* permet de mémoriser rapidement tout ce qu'il faut retenir du chapitre, et la *Mise en œuvre* expose les grandes méthodes afin d'acquérir les bons « réflexes » en situation.

- Les **Exercices**, classés par niveaux de difficulté, dont les solutions détaillées sont enrichies d'astuces et de conseils (précédés des logos ☼ ou ⚠). Le chapitre 4 est par ailleurs entièrement consacré à des **Problèmes**.

Il nous est apparu nécessaire d'accorder aux **Méthodes** et aux **Exercices** une place équivalente à celle du **Cours**. En effet, l'apprentissage ne peut pas être efficace sans combiner étroitement ces trois dimensions : comprendre, savoir faire et s'entraîner. En revanche, s'il organise intelligemment son travail, l'étudiant pourra s'améliorer dans toutes les disciplines en gérant au mieux son temps et ses efforts, principale condition de la réussite.

Ainsi, les étudiants de PC et PSI disposeront, en thermodynamique, d'un outil de travail complet, adapté au rythme soutenu de cette seconde année de préparation aux concours.

Nous espérons que ce nouveau Précis les aidera à passer avec réussite leurs épreuves et nous répondrons volontiers à toute suggestion, remarque ou critique par e-mail à l'adresse infos@editions-breal.fr.

L'éditeur et les auteurs.

Copyrighted material

Sommaire

Chapitre 1 ■ **Fonctions caractéristiques d'un fluide à l'équilibre thermodynamique** 5

Méthodes *: l'essentiel ; mise en œuvre* 17

Exercices *: énoncés, solutions* 23

Chapitre 2 ■ **Potentiels thermodynamiques** 37

Méthodes *: l'essentiel ; mise en œuvre* 57

Exercices *: énoncés, solutions* 63

Chapitre 3 ■ **Phénomènes de diffusion** 85

Méthodes *: l'essentiel ; mise en œuvre* 107

Exercices *: énoncés, solutions* 117

Chapitre 4 ■ **Problèmes** 133

Problème 1 134

Problème 2 141

Problème 3 146

Copyrighted material

CHAPITRE

1 *Fonctions caractéristiques d'un fluide à l'équilibre thermodynamique*

ou : *La richesse de l'équilibre thermodynamique*

Introduction

Nous nous limitons dans ce chapitre à l'étude de **l'équilibre thermodynamique d'un fluide pur monophasé**.

L'objet du chapitre est de montrer que la connaissance de l'une des « fonctions caractéristiques » du fluide suffit à connaître toute l'information thermodynamique sur le fluide à l'équilibre.

Plan du chapitre 1

A. Les fonctions caractéristiques U(S,V) et S(U,V)

1. Propriété remarquable de l'équilibre thermodynamique 6
2. Notions de fonction caractéristique, variables naturelles et identité thermodynamique 6
3. L'exemple du modèle du gaz parfait monoatomique 7

B. Les nouvelles fonctions caractéristiques F(T,V) et G(T,P)

1. Comment changer de variables naturelles sans perdre d'information ? 9
2. Nouvelles fonctions caractéristiques 10

C. L'information thermodynamique contenue dans F(T,V) ou G(T,P)

1. L'équation d'état et les coefficients thermoélastiques 12
2. L'entropie et les coefficients calorimétriques 14
3. Les fonctions d'état U(T,V) et H(T,P) 15
4. Conclusion et ouverture 16

Méthodes

L'essentiel ; mise en œuvre 17

Énoncés des exercices 23

Solutions des exercices 26

Copyrighted material

A. Les fonctions caractéristiques U(S,V) et S(U,V)

A.1. Propriété remarquable de l'équilibre thermodynamique

Rappelons que la thermodynamique, par essence, ne traite que de **systèmes macroscopiques**, constitués d'un grand nombre N de particules.

Le **premier principe** postule l'existence, pour tout système fermé, d'une fonction **énergie interne U**, additive et conservative[1]. L'énergie interne U du système correspond à la somme de l'énergie cinétique barycentrique (ou microscopique) de toutes les particules le constituant, et de leur énergie potentielle d'interaction.

Le **second principe**, quant à lui, postule l'existence, pour tout système fermé, d'une fonction **entropie S**, additive et non-conservative[2]. Une interprétation statistique de l'entropie est fournie par la formule de Boltzmann pour un système isolé : $S = k_B \ln \Omega$, où Ω désigne le nombre de micro-états compatibles avec l'état macroscopique d'équilibre du système. Soulignons que la formule de Boltzmann n'est valable qu'à l'équilibre thermodynamique.

On pourrait donc s'attendre à ce que les fonctions U et S ne soient accessibles qu'à condition de connaître le détail de toutes les positions et vitesses des N particules le constituant. Fort heureusement, l'équilibre thermodynamique possède une propriété tout à fait remarquable. En effet :

Propriété 1

Pour un système à l'équilibre thermodynamique, l'énergie interne U et l'entropie S ne dépendent que d'un petit nombre de paramètres d'état du système : ce sont des **fonctions d'état**.

Par exemple, dans le cas d'un fluide, U et S ne dépendent que de deux paramètres d'état indépendants, à l'équilibre : par exemple, la température T et le volume V ; ou encore la température T et la pression P[3].

A.2. Notions de fonction caractéristique, variables naturelles et identité thermodynamique

• Nous avons vu, en première année, que la différentielle de l'énergie interne U d'un fluide pur monophasé à l'équilibre s'écrivait :

$$\boxed{dU = T\,dS - P\,dV}$$ [4]

Cette relation fondamentale est appelée « **identité thermodynamique** » relative à l'énergie interne U du fluide.

Celle-ci traduit simplement le fait qu'**à l'équilibre**, U apparaît de manière privilégiée comme une fonction des « **variables naturelles** » S et V[5].

U(S,V) est appelée « **fonction caractéristique** » du fluide à l'équilibre[6].

• L'identité thermodynamique précédente peut être écrite sous la forme :

$$\boxed{dS = \frac{1}{T}\,dU + \frac{P}{T}\,dV}$$

ce qui montre que U et V sont les variables naturelles de S à l'équilibre, et que la fonction S(U,V) est aussi une fonction caractéristique du fluide à l'équilibre.

Il est évident que **les fonctions U(S,V) et S(U,V) sont équivalentes**.

1. On parle à son sujet de **principe de conservation de l'énergie**.

2. On parle à son sujet de **principe d'évolution**.

3. Dans ce cas, il est impératif d'adjoindre à T et P un paramètre décrivant la taille du système (par exemple, le nombre de particules N, le nombre de moles n ou la masse m). En effet, il est clair qu'une fonction extensive ne saurait dépendre que de paramètres intensifs.

4. Cette identité donne la définition de la température thermodynamique $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ et de la pression thermodynamique $P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$ d'un fluide à l'équilibre.

5. En toute rigueur, les variables naturelles de U sont S, V et n, nombre de moles du système. L'identité thermodynamique associée à U s'écrit alors $dU = T\,dS - P\,dV + \mu\,dn$ où $\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V}$ est le potentiel chimique par mole de fluide. Cette notion relève du programme de chimie. Dans le cadre du programme de PC, nous nous limitons à des systèmes fermés ; par conséquent l'identité thermodynamique relative à U s'exprime comme nous l'avons fait plus haut, le nombre n de moles étant constant.

6. Il n'est, bien sûr, pas interdit d'exprimer U en fonction de T et V par exemple ; simplement la fonction d'état U(T,V) n'est pas une fonction caractéristique.

Copyrighted material

A.3. L'exemple du modèle du gaz parfait monoatomique

Nous allons tout de suite voir sur un exemple l'intérêt et l'originalité de la notion de fonction caractéristique.

A.3.1 - Expression de S(T,V) et S(U,V) pour un gaz parfait monoatomique

• Rappelons les hypothèses sur lesquelles repose le modèle du gaz parfait :

α) les particules constituant le gaz sont supposées **sans interaction à distance**[7] ;

β) elles sont également supposées de volume négligeable, c'est-à-dire **ponctuelles**.

Dans ces conditions, un gaz parfait à l'équilibre est caractérisé expérimentalement par la donnée de :

i) son « équation d'état » : $PV = nRT$;

ii) son énergie interne U, qui ne dépend que de la température T (et bien sûr du nombre de particules le constituant) : $U = U(T,n)$[8].

• Nous supposons en outre que le gaz est monoatomique. Dans ce cas, nous avons vu en première année que son énergie interne s'écrit :

$$U = \frac{3}{2} nRT$$ (ce qui permet de préciser le point ii) précédent).

• Calculons l'entropie S du gaz parfait monoatomique en fonction de sa température T et de son volume V.

Écrivons l'identité thermodynamique relative à S :

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV.$$

À l'aide de l'expression de U et de l'équation d'état, nous obtenons :

$$dS = \frac{3}{2} nR \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V},$$

ce que nous intégrons entre un état de référence (T_0, V_0) et l'état (T,V). Finalement, nous obtenons :

$$S(T,V) = S(T_0,V_0) + \frac{3}{2} nR \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right).$$

• Comme $U = \frac{3}{2} nRT$, l'expression de S(U,V) est obtenue immédiatement :

$$S(U,V) = S(U_0,V_0) + \frac{3}{2} nR \ln\left(\frac{U}{U_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$$

où U_0 désigne $U(S_0,V_0)$.

Pour passer de S(T,V) à S(U,V), il semble que nous n'ayons effectué qu'un changement de variable. Nous allons constater que celui-ci n'est pas anodin.

A.3.2 - S(U,V) est une fonction caractéristique, pas S(T,V)

• Supposons que nous ne connaissions du système que l'expression de son entropie S en fonction des variables U et V. Quels renseignements pouvons-nous tirer de l'expression de S(U,V) ?

Écrivons l'identité :

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV.$$

7. Les interactions à distance nulle, c'est-à-dire les chocs entre particules, ne sont pas négligées explicitement, mais sont très improbables. C'est là le point le plus discutable du modèle du gaz parfait : en effet, nous avons vu en première année (et nous reverrons au chapitre 4) que le libre parcours moyen tend vers l'infini dans un gaz parfait, ce qui signifie que la probabilité qu'a une particule d'entrer en collision avec une autre est nulle.
Aussi rares soient-elles, les collisions jouent pourtant un rôle essentiel pour que l'équilibre thermodynamique puisse être atteint : pas de thermalisation possible d'un gaz sans collisions !

8. C'est la première loi de Joule. On aurait pu, de manière équivalente, caractériser le gaz parfait à l'équilibre par la donnée de son équation d'état et de son enthalpie H(T,n) (deuxième loi de Joule).

Copyrighted material

L'expression de S(U,V) obtenue au paragraphe précédent nous donne les deux dérivées premières de S :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{3}{2} n R \frac{1}{U} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{3}{2} n R \frac{1}{V}.$$

En identifiant ces deux expressions avec $\frac{1}{T}$ et $\frac{P}{T}$, nous obtenons finalement :

$$U = \frac{3}{2} n R T \quad \text{et} \quad PV = n R T,$$

c'est-à-dire la totalité de l'information que nous avons utilisée pour aboutir à l'expression de U(S,V).

Propriété 2

La fonction caractéristique S(U,V) contient toute l'information thermodynamique sur le fluide à l'équilibre thermodynamique[9].

Nous admettons que ce résultat est très général et est valable quelle que soit la nature du fluide étudié.

9. Encore une fois, la fonction U(S,V) est une fonction caractéristique équivalente, sur le plan de son contenu, à S(U,V).

• Imaginons maintenant que nous ne connaissions que l'expression S(T,V) de l'entropie du fluide à l'équilibre. Écrivons la différentielle de S :

$$dS = \frac{3}{2} n R \frac{dT}{T} + n R \frac{dV}{V}.$$

Or : $dS = \frac{1}{T} dU(T,V) + \frac{P}{T} dV = \left(\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right) dT + \left(\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T}\right) dV.$

A priori, l'énergie interne U dépend de T et de V (nous ne savons pas que c'est un gaz parfait !). Il nous est donc impossible de conclure et de remonter à l'information que nous avions initialement utilisée pour obtenir l'expression de S(T,V).

La fonction **S(T,V) n'est donc pas une fonction caractéristique** du système : **son contenu est moins riche que celui de la fonction caractéristique S(U,V)**.

Application 1 **Comparaison des fonctions U(S,V) et U(T,V) d'un gaz parfait**

1) À partir de l'entropie S(U,V) d'un gaz parfait constitué de N particules, déterminer la fonction caractéristique U(S,V).

2) En déduire l'équation d'état et l'expression de l'énergie interne U du gaz parfait en fonction de sa température.

3) On suppose maintenant que l'on ne dispose que de l'énergie interne $U(T,V) = \frac{3}{2} n R T$ du gaz. Est-il possible d'en déduire son équation d'état ?

Solution

1) Il suffit d'inverser la relation S(U,V) obtenue précédemment, ce qui donne :

$$\mathbf{U(S,V) = U_0 \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}} \exp\left(\frac{2(S - S_0)}{3nR}\right).}$$

2) On écrit $dU = T\,dS - P\,dV$ et on en déduit :

i) $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = U_0 \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{2}{3nR} \exp\left(\frac{2(S - S_0)}{3nR}\right) = \frac{2U}{3nR}$, soit : $\mathbf{U = \frac{3}{2} nRT}$;

Copyrighted material

ii) $P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -U_0 V_0^{\frac{2}{3}}\left(-\frac{2}{3}V^{-\frac{5}{3}}\right)\exp\left(\frac{2(S-S_0)}{3nR}\right) = \frac{2U}{3V}$

soit, compte tenu de i) : $\mathbf{P = \frac{nRT}{V}}$.

On a donc retrouvé toute l'information sur le gaz parfait connaissant seulement U(S,V). C'est donc une fonction caractéristique.

3) Si l'on connaît $U(T,V) = \frac{3}{2}nRT$, l'écriture de l'identité thermodynamique donne :

$$dU = T\,dS - P\,dV = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P\right)dV.$$

Tout ce que nous pouvons déduire, c'est que $T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}nR$ (nous verrons qu'il s'agit de la capacité thermique à volume constant C_V).

En revanche, nous sommes incapables d'en tirer l'équation d'état.

U(T,V) ne constitue donc pas une fonction caractéristique.

B. Les nouvelles fonctions caractéristiques F(T,V) et G(T,P)

B.1. Comment changer de variables naturelles sans perdre d'information ?

• Nous venons de voir que les fonctions U(S,V) et S(U,V) étaient particulièrement intéressantes pour l'étude d'un fluide à l'équilibre thermodynamique. Si le volume V du fluide est aisément mesurable, il n'en va pas de même de son entropie S. En revanche, la température T et la pression P sont facilement mesurables.

Il serait donc intéressant de pouvoir changer de variables naturelles sans toutefois perdre d'information sur le système : nous avons vu à l'instant qu'un simple changement de variables pouvait ne pas être anodin.

• Introduisons la notion de **« variables conjuguées »**.

Écrivons l'identité thermodynamique relative à l'énergie interne :

$$dU = T\,dS - P\,dV\,.$$

On dit que S et $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ sont deux variables conjuguées dans la représentation énergie interne ; de même, V et $-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$ sont deux variables conjuguées dans la représentation énergie interne[10].

10. On notera que dans un couple de variables conjuguées, l'une est extensive et l'autre intensive.

• Nous allons chercher à passer des variables naturelles (S,V) aux variables naturelles (T,V), puis aux variables naturelles (T,P) qui sont les plus commodes sur le plan pratique.

Il s'agit donc, dans un premier temps, de substituer T à S, qui sont deux variables conjuguées. Dans un second temps, nous substituerons P à V, qui sont également deux variables conjuguées.

Pour conserver toute l'information, il va falloir changer non seulement de variables naturelles, mais aussi de fonction caractéristique.

Copyrighted material

Propriété 3

Pour construire une **nouvelle fonction caractéristique** des variables naturelles souhaitées (par exemple T et V), on **retranche** à la fonction de départ (par exemple U) le **produit de la variable que l'on souhaite éliminer** (par exemple S) **par sa variable conjuguée** (par exemple T).

Cette méthode, appelée « **transformation de Legendre** », est très générale[11]. Nous admettons pour l'instant, mais nous vérifierons ultérieurement que toute l'information est sauvegardée dans l'opération.

11. La transformation de Legendre, en tant que telle, n'est pas au programme de deuxième année. Nous nous contentons ici d'une approche opérationnelle.

B.2. Nouvelles fonctions caractéristiques

Nous allons introduire de nouvelles fonctions caractéristiques. **Il est très important de bien comprendre que celles-ci ne contiennent ni plus ni moins d'informations** que U(S,V) ou S(U,V). Simplement, elles pourront être plus commodes d'emploi.

B.2.1 - L'énergie libre F(T,V)

Nous voulons passer de U(S,V) à une nouvelle fonction caractéristique F(T,V) dont les variables naturelles sont T et V.

La variable à éliminer étant S, la transformation de Legendre nous donne :

$$\boxed{F = U - TS}$$ [12]

ce qui constitue la définition de « **l'énergie libre** » F[13] du système considéré.

Écrivons la différentielle de F :

$$dF = dU - d(TS) = T\,dS - P\,dV - T\,dS - S\,dT,$$

ce qui nous donne finalement :

$$\boxed{dF = -S\,dT - P\,dV}$$

Cette relation est **l'identité thermodynamique relative à l'énergie libre** du système. Nous constatons que T et V apparaissent bien comme variables naturelles de F.

F(T,V) constitue donc une fonction caractéristique du système à l'équilibre thermodynamique. Elle est d'une grande importance en physique.

12. La définition de l'énergie libre impose clairement de ne pas définir l'entropie à une constante près, comme c'est le cas pour une énergie. En effet, le fait d'ajouter une constante arbitraire K à l'entropie ajoute un terme $-TK$ à l'énergie libre : ce terme n'est pas constant, puisqu'il dépend de la température.
D'où la nécessité du **troisième principe de Planck-Nernst** :

$$\lim_{T \to 0\,K} S = 0.$$

13. Encore appelée **énergie de Helmholtz**.

B.2.2 - L'enthalpie libre G(T,P)

Nous voulons passer de F(T,V) à une nouvelle fonction caractéristique G(T,P) dont les variables naturelles sont T et P.

La variable à éliminer étant V, la transformation de Legendre nous donne :

$$G = F - V(-P),$$

soit :

$$\boxed{G = F + PV = U - TS + PV}$$

ce qui constitue la définition de « **l'enthalpie libre** » G[14] du système considéré.

Écrivons la différentielle de G :

$$dG = dF + d(PV) = -S\,dT - P\,dV + P\,dV + V\,dP,$$

ce qui nous donne finalement :

$$\boxed{dG = -S\,dT + V\,dP}$$

Cette relation est **l'identité thermodynamique relative à l'enthalpie libre** du système. Nous constatons que T et P apparaissent bien comme variables naturelles de G.

14. Encore appelée **énergie de Gibbs**.

Copyrighted material

15. T et P étant deux variables intensives, nous devons garder à l'esprit que G(T,P) signifie en fait : G(T,P,*n*) avec *n* constant car on ne considère que des systèmes fermés.

$G(T,P)$[15] constitue donc une fonction caractéristique du système à l'équilibre thermodynamique.
Elle est d'une grande importance en physique, et plus encore en chimie.

B.2.3 - L'enthalpie H(S,P)

Nous voulons passer de U(S,V) à une nouvelle fonction caractéristique H(S,P) dont les variables naturelles sont S et P.
La variable à éliminer étant V, la transformation de Legendre nous donne :

$$\boxed{H = U + PV}$$

16. Voir le cours de première année.

ce qui constitue la définition de l'enthalpie H du système considéré[16].
Écrivons la différentielle de H :

$$dH = dU + d(PV) = T\,dS - P\,dV + P\,dV + V\,dP,$$

ce qui nous donne finalement :

$$\boxed{dH = T\,dS + V\,dP}$$

Cette relation est **l'identité thermodynamique relative à l'enthalpie** du système. Nous constatons que S et P apparaissent bien comme variables naturelles de H.
H(S,P) constitue donc une fonction caractéristique du système à l'équilibre thermodynamique.
Si l'enthalpie a une grande importance pratique en physique (notamment en thermodynamique des écoulements) et en chimie (les « chaleurs de réaction » à pression constante étant des enthalpies de réaction), la fonction caractéristique H(S,P) n'a que peu d'intérêt pratique en tant que fonction caractéristique, à cause de la variable S peu commode expérimentalement.

B.2.4 - Les relations de Maxwell

Nous montrons ici quatre relations très utiles et efficaces, qui découlent des propriétés mathématiques des différentielles totales exactes. Nous précisons d'emblée qu'**il est inutile et même nuisible de chercher à les retenir par cœur**. En revanche, il importe d'en saisir l'esprit de manière à être capable de les retrouver très vite.

• Variables (S,V)

On écrit la différentielle de U : $dU = T\,dS - P\,dV$
ce qui donne les deux dérivées secondes croisées de U(S,V) :

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V\,\partial S} = \frac{\partial}{\partial V}\left(\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V\right)_S = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V} = \frac{\partial}{\partial S}\left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S\right)_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V.$$

Le théorème de Schwartz assure que pour une fonction suffisamment régulière, l'ordre dans lequel on effectue les dérivations n'a pas d'importance.
On en déduit :

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V}.$$

C'est la relation de Maxwell pour les variables (S,V).

• Variables (S,P)

On écrit la différentielle de H : $dH = T\,dS + V\,dP$,
et en procédant de même, on obtient :

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P}.$$

C'est la relation de Maxwell pour les variables (S,P).

Copyrighted material

• **Variables (T,V)**

On écrit la différentielle de F : $dF = -S\,dT - P\,dV$,

et en procédant de même, on obtient :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

C'est la relation de Maxwell pour les variables (T,V).

• **Variables (T,P)**

On écrit la différentielle de G : $dG = -S\,dT + V\,dP$,

et en procédant de même, on obtient :

$$\left(\frac{S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

C'est la relation de Maxwell pour les variables (T,P).

• Ces relations mettent en évidence le couplage de phénomènes *a priori* sans rapport (conditions expérimentales très différentes) : par exemple, dans la relation de Maxwell pour les variables (S,V), le membre de gauche décrit la variation de température du système lors d'une détente ou d'une compression adiabatique réversible ; le membre de droite traduit quant à lui la variation de pression causée par un chauffage ou un refroidissement à volume constant.

Les relations de Maxwell permettent donc de relier des coefficients thermodynamiques qui apparaissent comme non indépendants, ce qui permet de limiter le nombre de mesures à effectuer.

Ce qu'il faut retenir, c'est la démarche suivante :

1) Quelles sont les variables de dérivation ?

2) Par conséquent, quelle est la fonction caractéristique appropriée ainsi que l'identité thermodynamique qui lui est associée ?

C. L'information thermodynamique contenue dans F(T,V) ou G(T,P)

Nous supposons connue l'une des deux fonctions caractéristiques F(T,V) ou G(T,P) d'un fluide pur monophasé à l'équilibre thermodynamique. Nous avons dit avec insistance que la connaissance d'une fonction caractéristique nous donne toute l'information thermodynamique sur le fluide à l'équilibre. Nous précisons ici ce point : de quels renseignements s'agit-il ?

C.1. L'équation d'état et les coefficients thermoélastiques

C.1.1 - L'équation d'état

C'est l'équation qui lie, à l'équilibre, P, V et T (et n).

• **Variables (T,V)**

Connaissant F(T,V), on écrit $dF = -S\,dT - P\,dV$ et on en déduit :

$$P(T,V) = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

Copyrighted material

• **Variables (T,P)**

Connaissant G(T,P), on écrit $dG = -SdT + VdP$ et on en déduit :

$$V(T,P) = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$$

Ces deux écritures de l'équation d'état sont bien sûr équivalentes.

Propriété 4

Retenons que l'équation d'état s'obtient **en dérivant** F(T,V) (resp. G(T,P)) **une fois** par rapport à V (resp. à P). Il suffit d'**écrire l'identité thermodynamique relative à F** (resp. à **G**).

C.1.2 - Les coefficients thermoélastiques

Il s'agit de coefficients aisément mesurables qui caractérisent la « réponse » du fluide à telle ou telle contrainte. Deux de ces coefficients sont spécialement intéressants, car ils mesurent l'influence de T et P sur le volume V.

• **Coefficient de dilatation isobare α**

Par définition, ce coefficient vaut :

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Le coefficient α caractérise l'aptitude du milieu à changer de volume sous l'effet d'un chauffage ou d'un refroidissement à pression constante[17], et s'exprime en K^{-1}.

De l'expression de l'équation d'état en variables (T,P), on tire :

$$\alpha = \frac{1}{V}\frac{\partial^2 G}{\partial T\,\partial P}.$$

17. Le coefficient de dilatation isobare est le plus souvent positif, mais il existe des exceptions : par exemple, l'eau entre 0 °C et 4 °C.

• **Coefficient de compressibilité isotherme χ_T**

Par définition, ce coefficient vaut :

$$\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

Le coefficient χ_T caractérise l'aptitude du milieu à changer de volume sous l'effet d'une compression ou d'une détente à volume constant, et s'exprime en Pa^{-1}. **Contrairement au coefficient α, ce coefficient est intrinsèquement positif quel que soit le milieu considéré**[18].

18. Nous le montrerons dans l'application 2 du chapitre 2.

Les deux formes de l'équation d'état nous en donnent deux expressions équivalentes :

$$\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = \frac{1}{V}\frac{1}{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T}$$ [19].

19. On définit aussi **le coefficient de compressibilité isentropique** : $\chi_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$ qui s'exprime comme une dérivée seconde de la fonction caractéristique H(S,P) : $\chi_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2}\right)_S$ du fait que $V(S,P) = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S$.

χ_S est, comme χ_T, intrinsèquement positif.

Propriété 5

Retenons que ces coefficients apparaissent comme étant des dérivées premières de l'équation d'état, c'est-à-dire des **dérivées secondes de fonctions caractéristiques F(T,V) ou G(T,P)**.

Copyrighted material

C.2. L'entropie et les coefficients calorimétriques

C.2.1 - L'entropie

• Variables (T,V)

Connaissant F(T,V), on écrit $dF = -S\,dT - P\,dV$ et on en déduit :

$$S(T,V) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

• Variables (T,P)

Connaissant G(T,P), on écrit $dG = -S\,dT + V\,dP$ et on en déduit :

$$S(T,P) = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

Propriété 6

Retenons que l'entropie S(T,V) (resp. S(T,P))[20] s'obtient **en dérivant** F(T,V) (resp. G(T,P)) **une fois** par rapport à T. Il suffit d'**écrire l'identité thermodynamique relative à F** (resp. à G).

20. On notera bien que les fonctions S(T,V) et S(T,P) ne sont pas des fonctions caractéristiques, même si elles sont d'un usage très commode en raison des variables qu'elles mettent en jeu.

C.2.2 - Les coefficients calorimétriques

Puisque nous disposons de deux expressions, au choix, de l'entropie, nous allons introduire deux jeux de coefficients calorimétriques relatifs aux deux jeux de variables (T,V) et (T,P).

• Variables (T,V)

Par définition de C_V et ℓ, la différentielle de S(T,V) s'écrit :

$$dS = \frac{C_V}{T}\,dT + \frac{\ell}{T}\,dV$$

ou de manière équivalente :

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad \text{et} \quad \ell = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

• Variables (T,P)

Par définition de C_P et k, la différentielle de S(T,P) s'écrit :

$$dS = \frac{C_P}{T}\,dT + \frac{k}{T}\,dP$$

ou de manière équivalente :

$$C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \quad \text{et} \quad k = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

C_V et C_P sont les capacités thermiques respectivement à volume et pression constants.

Ce sont deux grandeurs extensives, homogènes à une entropie ($J \cdot K^{-1}$) [21].

Les capacités thermiques (comme les compressibilités) sont des grandeurs intrinsèquement positives, quel que soit le système considéré.

21. Il est usuel d'introduire les capacités thermiques molaires ou massiques qui, bien sûr, sont des grandeurs intensives.

Remarque 1

Les capacités thermiques C_V et C_P ont été définies en première année par :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad \text{et} \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P.$$

Copyrighted material

Vérifions que les « nouvelles » définitions données ci-dessus sont bien cohérentes avec ces deux relations. Pour cela, nous réinjectons la différentielle de S en fonction des variables (T,V) dans dU :

$$dU = T\,dS - P\,dV = C_V\,dT + (\ell - P)\,dV .$$

Nous procédons de même pour dH, mais en utilisant les variables (T,P) :

$$dH = T\,dS + V\,dP = C_P\,dT + (k + V)\,dP .$$

Nous en déduisons immédiatement les définitions de C_V et C_P données en première année.

Remarque 2

Pourquoi ces coefficients sont-ils qualifiés de « calorimétriques » ?

Si l'on considère une transformation élémentaire réversible, il est possible d'exprimer la chaleur élémentaire $q_{rév}$ échangée par le système avec l'extérieur à l'aide de ces coefficients :

$$q_{rév} = T\,dS = C_V\,dT + \ell\,dV = C_P\,dT + k\,dP .$$

D'où leur nom[22].

Les expressions des coefficients calorimétriques à partir de F(T,V) et G(T,P) sont les suivantes.

• Variables (T,V)

D'après les définitions de C_V et ℓ, on déduit de l'expression de S(T,V) :

$$C_V = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V \quad \text{et} \quad \ell = -T\,\frac{\partial^2 F}{\partial V\,\partial T} .$$

• Variables (T,P)

D'après les définitions de C_P et k, on déduit de l'expression de S(T,P) :

$$C_P = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P \quad \text{et} \quad k = -T\,\frac{\partial^2 G}{\partial P\,\partial T} .$$

Propriété 7

Retenons que les coefficients calorimétriques sont des **dérivées secondes des fonctions caractéristiques F(T,V) et G(T,P).**

22. Précisons encore le sens physique de C_V : lors d'une transformation élémentaire à volume constant, $q_V = dU = C_V\,dT$; il en résulte que C_V est la quantité de chaleur que l'on doit fournir au système pour élever sa température de 1 K, à volume constant. De même, pour C_P : lors d'une transformation élémentaire à pression constante, $q_P = dH = C_P\,dT$; il en résulte que C_P est la quantité de chaleur que l'on doit fournir au système pour élever sa température de 1 K, à pression constante.

C.3. Les fonctions d'état U(T,V) et H(T,P)

Pour terminer ce chapitre, montrons que l'on peut déduire directement l'énergie interne U(T,V) de l'énergie libre F(T,V), ainsi que l'enthalpie H(T,V) de l'enthalpie libre G(T,P)[23]. Ce résultat constitue ce que l'on appelle les « formules de Gibbs-Helmholtz[24] ».

• Variables (T,V)

Par définition de l'énergie libre, on a d'après l'expression de S(T,V) obtenue au paragraphe C.2.1 :

$$U = F + TS = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V .$$

On en déduit la formule de Gibbs-Helmholtz pour les variables (T,V) :

$$U(T,V) = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)\right)_V$$

23. On notera que les fonctions d'état U(T,V) et H(T,P) ne sont pas des fonctions caractéristiques.

24. Les formules de Gibbs-Helmholtz ne figurent pas explicitement au programme de PC.

Copyrighted material

• **Variables (T,P)**

De la même manière, on a :

$$H = G + TS = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P,$$

ce qui donne la formule de Gibbs-Helmholtz pour les variables (T,P) :

$$\boxed{H(T,P) = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right)_P}$$

C.4. Conclusion et ouverture

Nous avons amplement démontré que **la donnée d'une fonction caractéristique** (notamment de F(T,V) ou G(T,P)) **permettait de caractériser de manière complète un fluide à l'équilibre thermodynamique**.

Signalons, bien que cela ne figure plus au programme de seconde année, le résultat important suivant :

Toute l'information sur un fluide à l'équilibre thermodynamique est également contenue de manière équivalente dans la donnée de :

1) l'équation d'état : P(T,V) si l'on travaille avec les variables (T,V)[25] ;

2) la dépendance d'une des capacités thermiques par rapport à la température :

$\left(\frac{\partial C_V}{\partial T}\right)_V$ ou bien $C_V(T,V_0)$ si l'on travaille avec les variables (T,V)[26].

25. Ou V(T,P) si l'on travaille avec les variables (T,P).

26. Ou $\left(\frac{\partial C_P}{\partial T}\right)_P$ ou bien $C_P(T,P_0)$ si l'on travaille avec les variables (T,P).

Copyrighted material

L'essentiel

✓ Fonctions caractéristiques U(S,V) et S(U,V)

- À l'équilibre thermodynamique, les fonctions équivalentes U(S,V) et S(U,V) sont des **fonctions caractéristiques** d'un fluide pur monophasé.
- Les **idendités thermodynamiques** relatives à l'énergie interne U du fluide et à son entropie S s'écrivent :

$$\mathbf{dU = T\,dS - P\,dV} \quad \text{et} \quad \mathbf{dS = \frac{1}{T}\,dU + \frac{P}{T}\,dV}.$$

✓ Nouvelles fonctions caractéristiques F(T,V) et G(T,P)

- Pour construire une nouvelle fonction caractéristique des variables naturelles souhaitées (ex. : T et V), on **retranche** à la fonction de départ (ex. : U) le produit de la variable que l'on souhaite **éliminer** (ex. : S) par sa variable conjuguée (ex. : T)
- Pour les variables (T,V), **l'énergie libre F(T,V)** est définie par :

$$\mathbf{F = U - TS} \quad \text{ou} \quad \mathbf{dF = -S\,dT - P\,dV}.$$

- Pour les variables (T,P), **l'enthalpie libre G(T,P)** est définie par :

$$\mathbf{G = F + PV = H - TS} \quad \text{ou} \quad \mathbf{dG = -S\,dT + V\,dP}.$$

✓ Relations de Maxwell

Les relations de Maxwell déroulent des propriétés mathématiques des différentielles totales exactes. Pour les retrouver rapidement :

– pour un couple de variables données, on écrit **l'identité thermodynamique** relative à la fonction dont ces variables sont les variables naturelles ;

– on écrit ensuite l'égalité des **deux dérivés secondes croisées** de cette fonction.

✓ Coefficients thermoélastiques et calorimétriques

- Les **coefficients thermoélastiques** valent par définition :

– coefficient de dilatation isobare : $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$;

– coefficient de compressibilité isotherme : $\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$.

- Les **coefficient calorimétriques** sont définis par les identités :

– en variables (T,V) : $\mathbf{dS = \frac{C_V}{T}\,dT + \frac{\ell}{T}\,dV}$;

– en variables (T, P) : $\mathbf{dS = \frac{C_P}{T}\,dT + \frac{h}{T}\,dP}$.

✓ Intérêt des fonctions caractéristiques

- Une fonction caractéristique contient **toute l'information** sur un système à l'équilibre. Pour l'exploiter :

– écrire l'identité thermodynamique associée ;

– obtenir **l'équation d'état** et **l'entropie** par dérivation.

- On peut ainsi retenir que :

– l'équation d'état s'obtient en dérivant F(T,V) (resp. G(T, P)) une fois par rapport à V (resp. à P) ;

– l'entropie S(T, V) (resp. S(T,P)) s'obtient en dérivant F(T,V) (resp. G(T,P)) une fois par rapport à T.

Méthodes

Copyrighted material

Mise en œuvre

Méthode n°1

Comment obtenir toute l'information sur un système thermodynamique à l'équilibre ?

On considère un système thermodynamique à l'équilibre pour lequel on connait l'expression d'une fonction caractéristique.

→ Savoir faire

❶ Écrire l'identité thermodynamique associée à la fonction caractéristique adaptée aux variables imposées par l'énoncé.

❷ Pour obtenir l'équation d'état, dériver la fonction caractéristique par rapport à ses variables naturelles. (L'équation d'état lie, à l'équilibre, P, V, et T (et n).)

- En variables (T,V), on dérive F(T,V) une fois par rapport à V.
- En variables (T, P), on dérive G(T, P) une fois par rapport à P.

❸ De même, pour obtenir l'expression de l'entropie, dériver la fonction caratéristique par rapport à ses variables naturelles.

- En variables (T,V), on dérive F(T,V) une fois par rapport à T.
- En variables (T, P), on dérive G(T, P) une fois par rapport à P.

→ Application

Énergie libre et détente de Joule-Gay-Lussac d'un gaz de Van der Waals

La physique statistique fournit, à partir de l'analyse microscopique d'un fluide monoatomique, son énergie libre F(T,V) :

$$F(T,V) = -RT\left\{1 + \frac{a}{RTV} + \ln\left[KT^{\frac{3}{2}}(V-b)\right]\right\}$$

pour une mole de fluide monoatomique ;

a et b sont des constantes caractéristiques du fluide et $K = \frac{1}{N_A}\left(\frac{2\pi m k_B}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$.

1) Déterminer l'équation d'état du fluide.
La reconnaître et donner la dimension et le sens physique de a et b.

2) Calculer l'entropie du gaz et les coefficients calorimétriques C_V et ℓ.

3) Le gaz subit une détente de Joule-Gay-Lussac à partir d'un état initial caractérisé par une température T_i et un volume V_i.

a) Déterminer la température finale T_f si le volume final est V_f.

b) Calculer le coefficient $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$. Quel est son sens physique ? Que constate-t-on ?

Application numérique : $b = 5\cdot10^{-5}$ m³·mol⁻¹ ; $a = 0{,}15$ J·m³·mol⁻².
Calculer la variation de température si on double le volume pour un volume initial de 1 L.

Solution

1) ❶ La fonction caractéristique est l'énergie libre F(T,V).
L'identité thermodynamique relative à cette fonction s'écrit :

$$dF = -S\,dT - P\,dV.$$

Copyrighted material

❷ En dérivant cette fonction par rapport à la variable V, on en déduit l'équation d'état :

$$\boxed{P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -\frac{a}{V^2} + \frac{RT}{V-b}}$$

C'est l'équation de Van der Waals pour une mole de fluide :

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT.$$

Pour n moles, un raisonnement sur le caractère intensif ou extensif des différentes variables conduit à :

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT.$$

• b est homogène à un volume molaire ($m^3 \cdot mol^{-1}$) et traduit le caractère non ponctuel des particules constituant le fluide. Supposons en effet a nul pour plus de clarté, alors :

$$V = b + \frac{RT}{P};$$

lorsque P tend vers l'infini, V tend vers b. b est donc le volume molaire minimal.

b est souvent appelé « covolume » molaire. Cette appellation ne constitue pas pour autant une définition.

Dans le cas d'un gaz parfait, celui-ci est nul puisque les particules n'ont pas de volume propre.

• $\frac{a}{V^2}$ est homogène à une pression ; a s'exprime donc en $Pa \cdot m^6 \cdot mol^{-2}$ soit encore en $J \cdot m^3 \cdot mol^{-2}$.

Ce coefficient rend compte des interactions attractives à distance s'exerçant entre les particules.

Supposons maintenant b nul, alors : $P = \frac{RT}{V} - \frac{a}{V^2}$.

La pression est donc inférieure à la valeur qu'elle prendrait si le gaz était parfait, c'est-à-dire si les seules interactions étaient les chocs entre particules : cela traduit le caractère attractif des interactions à distance entre particules.

Il est souvent fructueux d'examiner l'influence des termes correctifs un à un, comme nous le faisons ici. Leur sens physique est ainsi plus facile à dégager.

2) ❸ En dérivant l'énergie libre par rapport à la variable T, on en déduit l'expression de l'entropie :

$$\boxed{S(T,V) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{5}{2}R + R\ln\left[KT^{\frac{3}{2}}(V-b)\right]}$$

En dérivant une nouvelle fois par rapport à chaque variable, on obtient :

$$C_V = T\left(R\frac{3}{2T}\right) = \frac{3}{2}R \quad \text{et} \quad \ell = T\left(\frac{R}{V-b}\right) = P + \frac{a}{V^2}.$$

On constate que l'expression de C_V est la même que pour un gaz parfait monoatomique ; en revanche, le coefficient ℓ est bien modifié.

Le fluide étudié est bien monoatomique.

3) a) La détente de Joule-Gay-Lussac a lieu à énergie interne constante.

Calculons donc l'énergie interne molaire du fluide :

$$U(T,V) = F(T,V) + TS(T,V) = \frac{3}{2}RT - \frac{a}{V}.$$

Par conséquent :

$$\frac{3}{2}RT_f - \frac{a}{V_f} = \frac{3}{2}RT_i - \frac{a}{V_i},$$

soit encore :

$$\boxed{T_f = T_i + \frac{2a}{3R}\left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i}\right)}$$

Un gaz de Van der Waals ne suit donc pas la première loi de Joule.

Copyright

b) Le coefficient de Joule-Gay-Lussac se déduit de l'expression de U(T,V) : on écrit dU = 0,

soit : $$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{2a}{3RV^2}$$

Il mesure la variation de température d'un gaz subissant une détente de Joule-Gay-Lussac.

Pour un fluide de Van der Waals, on constate qu'il est négatif : il y a refroidissement.

Numériquement, cela donne : $T_f - T_i = -6{,}0$ K.

C'est le cas le plus fréquent expérimentalement. Toutefois, pour des gaz très légers comme H_2 ou He, il est possible d'obtenir une élévation de température à condition de partir d'une température initiale T_i suffisamment élevée.

Méthode n°2

Comment transposer les résultats obtenus pour un fluide thermodynamique à d'autres types de systèmes ?

On considère un système qui n'est pas un fluide et on se propose d'étudier son équilibre thermodynamique.

→ Savoir faire

❶ Écrire l'identité thermodynamique relative à l'énergie interne et identifier clairement ses variables naturelles.

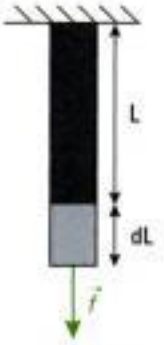
❷ Définir alors les fonctions caractéristiques « énergie libre » et « enthalpie libre ».

❸ Puis procéder comme pour les fluides.

→ Application

Étude thermodynamique d'un ruban de caoutchouc

On étudie un ruban de caoutchouc dont les variables d'état sont : la longueur L, la tension $\vec{f}$ à laquelle il est soumis et la température T.



1) Écrire l'identé thermodynamique relative à l'énergie interne du ruban. Quelles sont ses variables naturelles ? En déduire une définition appropriée des fonctions énergie libre F et enthalpie libre G du ruban.

On donne l'expression de l'énergie libre du ruban :

$$F(T,L) = -CT\left[\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - 1\right] + \frac{b}{2}T(L - L_0)^2 - TS_0 + U_0$$

où C, T_0, b, L_0, S_0 et U_0 sont des constantes positives dont le sens physique apparaîtra plus loin.

Copyrighted material

2) Déterminer l'équation d'état liant les trois variables d'état du ruban. Quel sens physique peut-on attribuer à L_0 ?

3) Calculer l'entropie S(T,L) du ruban et les coefficients calorimétriques associés aux variables (T,L). Proposer une interprétation de la constante *C*.

4) Montrer que l'entropie du ruban décroît quand on l'allonge à température constante. Comparer avec la détente isotherme d'un gaz parfait et proposer une interprétation microscopique.

5) Montrer que la température augmente si on allonge le ruban de manière adiabatique et réversible. Interpréter.

6) Calculer l'énergie interne U(T, L) du ruban et montrer que celui-ci suit la « première loi de Joule ».

Solution

1) ❶ Le travail élémentaire que l'on doit fournir pour allonger le ruban de dL, de manière réversible, vaut :

$$w_{rév} = \vec{f} \cdot \overrightarrow{dL} = f\,dL$$

où f désigne la valeur algébrique de la force exercée sur le ruban, et dL son allongement algébrique.

Comme dans le programme de première année, pour un fluide, nous considérons une transformation élémentaire réversible au cours de laquelle :

$$\begin{cases} q_{rév} = T\,dS \\ w_{rév} = f\,dL. \end{cases}$$

Le premier principe nous donne :

$$\boxed{dU = T\,dS + f\,dL}$$

⚠ Il est très important de bien comprendre que l'identité thermodynamique obtenue a une portée très générale, même si nous avons considéré une transformation particulière pour l'établir.

Ce résultat est l'identité thermodynamique pour l'énergie interne. Il traduit le fait que, à l'équilibre, l'énergie interne U est une fonction caractéristique de l'entropie S et de la longueur L du ruban.

Les variables naturelles de l'énergie interne U sont donc (S,L).

❷ Nous en déduisons immédiatement :

$$F = U - TS \quad \text{avec} \quad dF = -S\,dT + f\,dL\ ;$$

$$\text{et} \quad G = F - Lf \quad \text{avec} \quad dG = -S\,dT - L\,df.$$

2) ❸ L'identité thermodynamique $dF = -S\,dT + f\,dL$ donne immédiatement :

$$\boxed{f = T\left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_T = -bT(L - L_0)}$$

On constate que pour $L = L_0$, la tension f du fil s'annule. L_0 est donc la longueur à vide du ruban.

3) De même, on tire :

$$\boxed{S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_L = C \ln\frac{T}{T_0} - \frac{b}{2}(L - L_0)^2 + S_0}$$

Les coefficients calorimétriques associées aux variables (T, L) sont définis par :

$$dS = \frac{C_L}{T}\,dT + \frac{a}{T}\,dL.$$

Copyrighted material

On en déduit :

$$\begin{cases} C_L = T\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_L = C \\ a = T\left(\dfrac{\partial S}{\partial L}\right)_T = -bT(L - L_0) \end{cases}$$

La constante C est donc la capacité thermique à longueur constante C_L.

4) D'après l'expression de S(T,L), il est clair que l'entropie est une fonction croissante de la température mais une fonction décroissante de la longueur. Par conséquent, l'entropie du ruban décroît quand on l'allonge à température constante.

• On pourrait penser faire une analogie formelle entre l'expérience décrite ci-dessus et la détente de Joule-Gay-Lussac d'un gaz parfait, laquelle s'avère être isotherme dans le seul cas du gaz parfait.

En effet, il paraît logique de considérer la longueur L du ruban comme l'analogue du volume V du gaz.

Or l'entropie d'un gaz parfait est une fonction croissante du volume à température constante :

$$\ell = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nRT}{V} = P > 0.$$

On peut le comprendre à la lumière de l'interprétation statistique de l'entropie : le « désordre », et donc l'entropie, augmente lorsque le volume augmente à température constante.

• Or, dans le cas du ruban, c'est le contraire qui se produit : quand on augmente sa longueur à température constante, il semble bien que « l'ordre » augmente puisque son entropie diminue.

Pour l'interpréter, il faut savoir qu'un ruban de caoutchouc est constitué de longues chaînes polymériques qui ont un comportement très particulier. Lorsqu'on n'exerce aucune traction sur le ruban, elles sont totalement enchevêtrées, évoquant des spaghetti dans une assiette. Une traction va provoquer un alignement local des macromolécules qui vont donc se « ranger » plus ou moins parallèlement les unes aux autres. On comprend dès lors que l'entropie décroisse.

5) Une transformation adiabatique et réversivble est une transformation isentropique. D'après la question précédente, il est évident que l'entropie ne peut rester constante lorsque la longueur augmente que si la température croît.

Nous avons vu à la question 4 qu'une élongation provoquait un alignement local des chaînes polymériques, c'est-à-dire une diminution de l'entropie.

Pour rester à entropie constante, il faut donc compenser cet effet en augmentant le désordre par agitation thermique, c'est-à-dire en augmentant la température.

6) Des expressions de F(T,L) et S(T,L), nous déduisons :

$$U(T,L) = F(T,L) + TS(T,L) = CT + U_0$$

Nous constatons que l'énergie interne ne dépend que de la température, et non de la longueur. Le ruban suit donc la « première loi de Joule ».

Copyrighted material

Exercices

Niveau 1

Ex.1 Enthalpie libre et détente de Joule-Thomson* d'un gaz de sphères dures

Un modèle microscopique « simple » donne, par la physique statistique, l'enthalpie libre d'une mole d'un gaz réel monoatomique :

$$G(T,P) = -RT\left\{-\frac{bP}{RT} + \ln\left[KR\frac{T^{\frac{5}{2}}}{P}\right]\right\}$$

où b est une constante caractéristique du gaz,

et $$K = \frac{1}{N_A}\left(\frac{2\pi m k_B}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}.$$

1) Trouver l'équation d'état du gaz et justifier l'appellation « gaz de sphères dures ».

2) Calculer l'entropie du gaz et les coefficients calorimétriques C_P et k. Comparer au cas du modèle du gaz parfait. Interpréter.

3) Le gaz subit une détente de Joule-Thomson à partir d'un état initial caractérisé par une température T_i et une pression P_i.

a) Déterminer la température finale T_f pour une pression P_f.

b) Calculer le coefficient $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$. Que remarque-t-on ?

A.N. R = 8,31 S.I. ; $b = 5{\cdot}10^{-5}$ m³·mol⁻¹. Que vaut la variation de température pour une chute de pression de 1 bar ?

* Encore appelée détente de Joule-Kelvin : le physicien écossais William Thomson (1824-1907) fut en effet anobli et prit le nom de Lord Kelvin.

Ex.2 Étude thermodynamique d'un film liquide. Tension superficielle

Au moyen d'un cadre et d'un réglet mobile, on forme un film liquide d'aire variable $\mathcal{A}$. Lorsque $\mathcal{A}$ varie de $d\mathcal{A}$ de manière réversible, le travail fourni au film par l'opérateur vaut :

$$w_{rév} = \gamma d\mathcal{A},$$

où γ est le coefficient de tension superficielle du film. Ses variables d'état sont : son aire $\mathcal{A}$, sa tension superficielle γ et sa température T.

1) Écrire l'identité thermodynamique relative à l'énergie interne du film.

Quelles sont ses variables naturelles ?

En déduire une définition appropriée des fonctions énergie libre F et enthalpie libre G.

On donne l'énergie libre du film liquide :

$$F(T,A) = -CT\left[\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - 1\right] + \frac{K}{2}T(\mathcal{A} - \mathcal{A}_0)^2 - TS_0 + U_0$$

où C, T_0, K, $\mathcal{A}_0$, S_0 et U_0 sont des constantes positives.

2) Déterminer l'équation d'état $\gamma(T,\mathcal{A})$ du film, liant ses trois paramètres d'état.

3) Calculer l'entropie $S(T,\mathcal{A})$ du film et ses coefficients calorimétriques pour les variables $(T,\mathcal{A})$.

4) Montrer que le film liquide suit la « première loi de Joule ».

Ex.3 Gaz de photons en équilibre thermodynamique

On considère une enceinte de volume V dont les parois sont opaques. Cette enceinte contient un rayonnement électromagnétique constitué de photons globalement à l'équilibre thermodynamique : cet équilibre est caractérisé par la température T qui règne dans l'enceinte. Le gaz de photons est traité comme un fluide homogène.

On donne l'énergie libre du gaz de photons :

$$F(T,V) = -\frac{1}{3}aVT^4,$$

où a est une constante positive.

1) Calculer la pression et l'entropie du gaz de photons.

2) En déduire que l'énergie interne volumique suit la loi de Stefan : $u = aT^4$.

Peut-on dire que le gaz de photons suit la première loi de Joule ?

3) Calculer l'enthalpie libre G(T, P) du gaz de photons. Que peut-on dire du résultat ? Le gaz de photons se comporte-t-il comme un gaz classique ?

Niveau 2

Ex.4 Fonctions caractéristiques d'un gaz de Van der Waals

L'entropie S(U,V,N) d'un gaz de Van der Waals comportant N atomes s'écrit :

$$S(U,V,N) = \frac{3Nk_B}{2}\ln\left(\frac{U + \frac{KN^2}{V}}{N}\right) + Nk_B\ln\left(\frac{V - Nv_0}{N}\right) + Nk_B\left[\frac{5}{2} + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{m}{3\pi\hbar^2}\right)\right]$$

où K et v_0 sont des constantes positives caractéristiques du gaz considéré.

Copyrighted material

1) Donner l'énergie interne du gaz. Interpréter.

2) Donner l'équation d'état du gaz de Van der Waals. Interpréter et comparer au cas d'un gaz parfait monoatomique.

3) Calculer l'énergie libre F(T,V,N). Montrer que cette fonction permet de retrouver les résultats précédents.

Ex.5 Enthalpie libre massique de l'eau liquide

Un kilogramme d'eau liquide à l'équilibre thermodynamique est décrit par la donnée de son enthalpie libre massique autour de la pression P_0 et de la température T_0 :

$$g(T,P) = h_0 - Ts_0 + \Gamma\left(T - T_0 - T\ln\left(\frac{T}{T_0}\right)\right) + v_0(P - P_0) + a\,v_0(T - T_0)(P - P_0) - \frac{b\,v_0}{2}(P - P_0)^2$$

où h_0, s_0, v_0, Γ, a et b sont des constantes.

1) Donner l'équation d'état de l'unité de masse d'eau. Que représente v_0 et quelle est sa dimension ?

2) Quels coefficients thermoélastiques représentent a et b ?
Quel est leur sens physique ? Quelle est leur dimension ?

3) Déterminer les deux coefficients calorimétriques associés aux variables (T,P) pour un kilogramme d'eau.

4) De l'eau fuit par un robinet mal fermé. L'eau est supposée fuir lentement et évoluer de manière adiabatique. L'écoulement est permanent.

a) Moyennant les hypothèses ci-dessus, une fonction d'état de l'unité de masse d'eau ne varie pas au cours de l'écoulement. Laquelle et pourquoi ?

b) Calculer cette fonction en fonction de T et P.

c) La pression de l'eau passe de $5P_0$ à P_0 lors de la fuite. Calculer la variation de température correspondante.

d) *Application numérique* :

$P_0 = 1$ bar ; $a = 3{\cdot}10^{-4}$ S.I. ; $b = 5{\cdot}10^{-10}$ S.I. ;

$\Gamma = 4180$ S.I. ;

$v_0 = 1{\cdot}10^{-3}$ S.I. ; $T_0 = 300$ K.

5) Que deviennent $g(T,P)$, l'équation d'état, les coefficients calorimétriques et la variation de température calculée ci-dessus si :

a) l'eau est supposée indilatable ?

b) l'eau est supposée incompressible ?

c) l'eau est supposée indilatable et incompressible ?

Ces hypothèses vous semblent-elles raisonnables, compte tenu des résultats numériques ?

Niveau 3

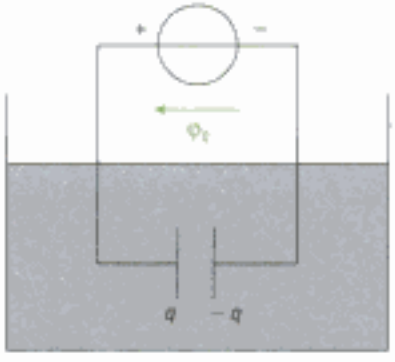
Ex.6 Étude thermodynamique de la charge d'un condensateur à diélectrique liquide

On considère un condensateur dont tout le volume entre les armatures est rempli par un fluide diélectrique homogène, isotrope et linéaire, de constante diélectrique relative $\varepsilon_r(T,P)$. À l'équilibre thermodynamique, le système (condensateur + fluide) est caractérisé par les variables d'état P, V, T, S ainsi que par la charge q du condensateur et par la différence de potentiel φ entre les armatures.

Ce système peut échanger avec l'extérieur de la chaleur, du travail mécanique par l'intermédiaire des forces de pression et du travail électrique avec le générateur de tension continue (de f.é.m. φ_0) auquel il est relié.

On rappelle l'expression du travail électrique fourni réversiblement par le générateur pour faire varier de dq la charge du condensateur, sous la tension φ :

$$w_{e,rév} = \varphi\,dq\,.$$



1) Écrire l'identité thermodynamique relative à l'énergie interne U du système. Quelles sont les variables naturelles de U ?

Dans toute la suite, *on envisage la charge du condensateur par le générateur de tension φ_0, à température* T *et pression* P *fixées. On suppose la transformation réversible. Initialement, le condensateur est non chargé.*

On rappelle que q et φ, différence de potentiel entre les armatures, sont liées par la relation :

$$q = C\varphi\,,\ \text{avec}\ C = \varepsilon_r(T,P)\,C_0\,.$$

C désigne la capacité du condensateur en présence du liquide, C_0 est sa capacité en l'absence de liquide.

2) Calculer le travail W_e fourni par le générateur au système lors de la charge, en fonction de ε_r, C_0 et φ_0. Montrer que :

$$W_e = -\Delta\widetilde{G}\,,$$

où $\widetilde{G}$ est une fonction caractéristique du système que l'on explicitera et dont les variables naturelles sont T, P et φ.

Copyrighted material

3) Calculer le coefficient de réponse $\left(\frac{\partial V}{\partial \varphi}\right)_{T,P}$ en fonction notamment de $\left(\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial P}\right)_T$.

Quel est son signe ? Commenter.

En déduire la variation de volume ΔV du liquide au cours de la charge.

Comparer le travail des forces de pression W_p au travail électrique W_e. Conclusion ?

4) On définit les trois coefficients calorimétriques du système de la manière suivante :

$$dS = \frac{C}{T}dT + \frac{k}{T}dP + \frac{\lambda}{T}d\varphi .$$

Calculer λ en fonction notamment de $\left(\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial T}\right)_P$.

En déduire la quantité de chaleur Q échangée avec l'extérieur au cours de la charge (on rappelle que celle-ci est supposée réversible).

Comparer Q et W_e. Que peut-on dire ? L'effet est-il négligeable ?

Que se passerait-il si la transformation était assez rapide pour être considérée comme adiabatique ?

Données : • constante diélectrique relative $\varepsilon_r(T,P)$ autour du point ($T_0 = 293$ K, $P_0 = 10^5$ Pa) :

$\varepsilon_r(T,P) = 2{,}8 - 1{,}8\cdot10^{-3}(T - T_0) + 2{,}9\cdot10^{-9}(P - P_0)$;

• $T_0 = 293$ K et $P_0 = 10^5$ Pa ;

• f.é.m. du générateur : $\varphi_0 = 20$ V.

Ex.7 Étude thermodynamique d'un cristal paramagnétique. Désaimantation isentropique

Un milieu paramagnétique est un milieu dont les constituants élémentaires présentent un moment magnétique permanent et n'interagissent pas entre eux.

• En présence d'un champ extérieur $\vec{B}_0$, les dipôles magnétiques atomiques ont tendance à s'aligner selon ce champ, et le milieu acquiert de ce fait un moment dipolaire magnétique moyen par unité de volume, appelé « aimantation » et noté $\vec{M}$, parallèle à $\vec{B}_0$. Par ailleurs, on constate expérimentalement que l'aimantation induite $\vec{M}$ est proportionnelle au champ extérieur $\vec{B}_0$:

$$\vec{M} = \chi(T)\frac{\vec{B}_0}{\mu_0} .$$

L'aimantation s'exprime en $A \cdot m^2 \cdot m^{-3}$, c'est-à-dire en $A \cdot m^{-1}$.

La constante $\chi(T)$ est la susceptibilité magnétique du milieu ; elle est positive, sans dimension et suit la « loi de Curie » :

$$\chi(T) \propto \frac{1}{T} .$$

• En l'absence de champ extérieur $\vec{B}_0$, le milieu ne présente pas d'aimantation, les dipôles étant orientés aléatoirement du fait de l'agitation thermique.

Les paramètres d'état du cristal sont donc son aimantation M, le champ extérieur B_0 et la température T.

Le travail qu'il faut fournir à l'unité de volume de cristal pour faire varier réversiblement son aimantation de $d\vec{M}$ dans le champ extérieur $\vec{B}_0$ s'écrit :

$$w_{rév} = \vec{B}_0 \cdot d\vec{M} = B_0 dM .$$

1) Écrire la différentielle de l'énergie interne volumique U_V du cristal. Quelles sont ses variables naturelles ?

Proposer une définition appropriée de l'énergie libre volumique F_V et de l'enthalpie libre magnétique volumique G_V du cristal.

On se propose de retrouver les faits expérimentaux cités en introduction à partir des résultats d'un modèle de cristal paramagnétique simple : ce modèle suppose que la projection du moment dipolaire atomique sur l'axe du champ extérieur ne peut prendre que deux valeur μ et $-\mu$. Dans ces conditions, la physique statistique nous donne l'expression de l'enthalpie libre magnétique volumique :

$$G_V(T,B_0) = -Nk_BT\ln\left[2\cosh\left(\frac{\mu B_0}{k_BT}\right)\right],$$

où N désigne le nombre d'atomes par unité de volume et k_B la constante de Boltzmann.

2) Calculer l'aimantation $M(T,B_0)$. L'équation obtenue constitue l'équation d'état du cristal paramagnétique. Évaluer numériquement le rapport $\frac{\mu B_0}{k_BT}$ pour $B_0 = 1$ T et $T = 300$ K.

Comparer les résultats obtenue par la théorie avec les faits expérimentaux. Conclure. Donner l'expression de la susceptibilité $\chi(T)$.

Données : $k_B = 1{,}38\cdot10^{-23}$ J · K^{-1} ;
$\mu = 0{,}93\cdot10^{-23}$ A · m^2.

3) Calculer l'entropie volumique, et montrer qu'elle est de la forme $S_V(T,B_0) = S_V\left(\frac{B_0}{T}\right)$.

Examiner les valeurs prises par l'entropie volumique lorsque le rapport $\frac{B_0}{T}$ tend vers zéro ou vers l'infini. Commenter.

4) Le physicien Giauque a mis au point en 1933 une technique permettant d'obtenir de très basses températures. Cette technique est fondée sur la « désaimantation isentropique ». Expliquer au vu de la forme prise par l'entropie volumique. Comment faire expérimentalement pour obtenir une désaimantation isentropique ?

Pour une température initial de 1 K, quelle est la température atteinte lorsque le champ magnétique décroît de 2 T à 0,01 T ?

Copyrighted material

Solutions des exercices

Niveau 1

Exercice 1

1) • L'identité thermodynamique relative à l'enthalpie libre du système s'écrit :

$$dG = -S\,dT + V\,dP, \text{ donc } V(T,P) = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = b + \frac{RT}{P}.$$

L'équation d'état du gaz est donc (pour une mole) :

$$\boxed{P = \frac{RT}{V - b}}$$

• Comme $P \geqslant 0$, le volume molaire est au moins égal à b.

b, souvent appelé « covolume » molaire, est le volume minimal occupé par une mole de fluide. Cela traduit le caractère non ponctuel des particules qui le constituent : celles-ci occupent un certain volume propre et ne peuvent s'interpénétrer. D'où l'appellation « gaz de sphères dures ».

2) L'entropie du gaz a pour expression :

$$\boxed{S(T,P) = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = \frac{5}{2}R + R\ln\left(\frac{KRT^{\frac{5}{2}}}{P}\right)}$$

• $$\mathbf{C_P} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = RT\,\frac{5}{2}\,\frac{T^{\frac{3}{2}}}{T^{\frac{5}{2}}} = \mathbf{\frac{5}{2}R}.$$

On obtient le même résultat que dans le cas du modèle du gaz parfait monoatomique.

• $$\boldsymbol{k} = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\frac{RT}{P} = \boldsymbol{b - V}.$$

Dans le cas du gaz parfait monoatomique, nous avions trouvé $k = -V$, ce qui correspond à $b = 0$, c'est-à-dire à des particules sans volume propre.

Pour le gaz parfait monoatomique, on retrouve facilement ces valeurs en injectant l'équation d'état $PV = RT$ pour une mole dans l'expression de dS donnée au paragraphe A.3.1. On obtient alors :

$$dS = \frac{5}{2}R\frac{dT}{T} - \frac{V}{T}dP, \text{ d'où } C_P \text{ et } k.$$

3) a) Lors d'une détente de Joule-Thomson (ou Joule-Kelvin), l'enthalpie massique (ou molaire) est constante (*cf.* programme de première année). Par conséquent :

$$H(T_i, P_i) = H(T_f, P_f).$$

Il reste donc à calculer la fonction $H(T,P)$ (qui n'est pas une fonction caractéristique).

Or, $H(T,P) = G(T,P) + T\,S(T,P)$, d'où le résultat :

$$H(T,P) = \frac{5}{2}RT + bP.$$

On en déduit :

$$\boxed{T_f = T_i - \frac{2b}{5R}(P_f - P_i)}.$$

A.N. $\boldsymbol{\Delta T} = T_f - T_i = \mathbf{+\,0{,}24\ K}$.

Dans l'application numérique, il faut convertir les pressions en pascal (1 bar = 10^5 Pa).

Copyrighted material

b) En écrivant $dH = 0 = \frac{5}{2} R\,dT + b\,dP$, il vient :

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{2b}{5R}}$$

Ce coefficient, dit de Joule-Thomson, mesure la variation de température occasionnée par une variation de pression à enthalpie constante, c'est-à-dire lors d'une détente de Joule-Thomson.

Ici, $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H < 0$: une détente de Joule-Thomson s'accompagnera toujours d'un échauffement du fluide considéré (ce comportement n'est pas universel).

A.N. $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \mathbf{-2{,}4\ \mu K \cdot Pa^{-1} = -0{,}24\ K \cdot bar^{-1}}$.

Exercice 2

1) • Il s'agit de trouver l'identité thermodynamique relative à l'énergie interne du film. Pour cela, nous considérons une transformation infinitésimale réversible (c'est donc une transformation bien particulière) pour laquelle on peut écrire :

$$\begin{cases} q_{rév} = T\,dS \\ w_{rév} = \gamma\,d\mathcal{A} \end{cases}.$$

L'énoncé donne en effet l'expression du travail élémentaire qu'il faut fournir au système pour faire varier réversiblement son aire de $d\mathcal{A}$.

En écrivant le premier principe pour cette transformation élémentaire, on obtient :

$$\boxed{dU = q + w = T\,dS + \gamma\,d\mathcal{A}}$$

Les variables naturelles de l'énergie interne sont donc l'entropie S et l'aire du film $\mathcal{A}$.

Comme dans le cas d'un fluide, le résultat obtenu, $dU = T\,dS + \gamma\,d\mathcal{A}$, est très général même si nous avons considéré une transformation très particulière pour le montrer. C'est un point capital à bien saisir.

Dans le cas d'un fluide, l'identité thermodynamique $dU = T\,dS - P\,dV$ est universelle et traduit le fait que U est une fonction caractéristique des variables S et V à l'équilibre, indépendamment de toute transformation. Pour autant, on ne peut en aucun cas identifier *a priori* la chaleur élémentaire échangée q avec $T\,dS$, pas plus que le travail élémentaire w avec $-P\,dV$.

• Pour définir l'énergie libre, on effectue une transformation de Legendre de manière à substituer la variable T à la variable S.

La définition de l'énergie libre est donc la même que pour un fluide :

$$\boxed{F = U - TS}$$

L'identité thermodynamique qui lui est attachée est donc :

$$\boxed{dF = -S\,dT + \gamma\,d\mathcal{A}}$$

Ses variables naturelles sont donc $(T, \mathcal{A})$.

• Pour définir l'enthalpie libre, on change aussi de variable naturelle « mécanique » : on veut se ramener aux variables naturelles (T, γ).

Par conséquent, on définit G par la relation :

$$\boxed{G = F - \gamma\mathcal{A}}$$

Copyrighted material

Son identité thermodynamique est donc :

$$\boxed{dG = -S\,dT - \mathcal{A}\,d\gamma}$$

et ses variables naturelles sont bien (T,γ).

2) L'identité thermodynamique $dF = -SdT + \gamma d\mathcal{A}$ donne immédiatement :

$$\boxed{\gamma(T,\mathcal{A}) = \left(\frac{\partial F}{\partial \mathcal{A}}\right)_T = KT(\mathcal{A} - \mathcal{A}_0)}$$

3) De même, on tire :

$$\boxed{S(T,\mathcal{A}) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\mathcal{A}} = C\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - \frac{K}{2}(\mathcal{A} - \mathcal{A}_0)^2 + S_0}$$

Les coefficients calorimétriques associés aux variables $(T,\mathcal{A})$ sont définis par :

$$dS = \frac{C_{\mathcal{A}}}{T}dT + \frac{b}{T}d\mathcal{A}.$$

On en déduit :

$$\boxed{\begin{cases} C_{\mathcal{A}} = T\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathcal{A}} = C \\ b = T\left(\dfrac{\partial S}{\partial \mathcal{A}}\right)_T = -KT(\mathcal{A} - \mathcal{A}_0) \end{cases}}$$

La constante C est donc la capacité thermique à aire constante $C_{\mathcal{A}}$.

4) Des expressions de $F(T,\mathcal{A})$ et $S(T,\mathcal{A})$, nous déduisons :

$$\boxed{U(T,\mathcal{A}) = F(T,\mathcal{A}) + TS(T,\mathcal{A}) = CT + U_0}$$

Nous constatons que l'énergie interne ne dépend que de la température, et non de l'aire. Le film liquide suit donc la « première loi de Joule ».

Exercice 3

1) L'identité thermodynamique $dF = -SdT - PdV$ donne :

$$\boxed{\begin{cases} P = -\left(\dfrac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \dfrac{a}{3}T^4 \\ S = -\left(\dfrac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \dfrac{4}{3}aVT^3 \end{cases}}$$

2) Connaissant $F(T,V)$ et $S(T,V)$, on tire :

$$U(T,V) = F + TS = aVT^4.$$

L'énergie interne volumique vaut donc :

$$\boxed{u = aT^4}$$

C'est la loi de Stefan.

Manifestement, l'énergie interne du gaz de photons dépend de la température et du volume : il ne suit pas la première loi de Joule.

Copyrighted material

3) L'enthalpie libre du gaz est donnée par :

$$G = F + PV = -\frac{a}{3}VT^4 + \frac{a}{3}T^4V = 0$$

Ce résultat est étonnant : G ne dépend pas du nombre de photons constituant le gaz, alors que l'enthalpie libre est une fonction extensive !

En fait, cela traduit la non-conservation du nombre de photons (qui sont des particules quantiques aux propriétés particulières, appelées « bosons »).

Niveau 2

Exercice 4

1) L'identité thermodynamique relative à l'entropie S s'écrit :

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV, \text{ donc } \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{3}{2}N k_B \frac{1}{U + \frac{KN^2}{V}}.$$

L'énergie interne du gaz a donc pour expression :

$$U(T,V) = \frac{3}{2}N k_B T - \frac{KN^2}{V}$$

La fonction U(T,V) que nous avons calculée n'est pas une fonction caractéristique.

• Le premier terme, $\frac{3}{2}N k_B T$, est l'énergie cinétique d'agitation thermique d'un gaz monoatomique : c'est le seul terme qui subsiste dans le modèle du gaz parfait.

• Le second terme, $-\frac{KN^2}{V}$, est donc un terme correctif par rapport au modèle du gaz parfait, dans lequel on néglige toute interaction : c'est en fait l'énergie potentielle d'interaction à distance des particules constituant le gaz.

Il s'agit d'interactions attractives d'origine électrostatique, dites de Van der Waals.

2) D'après l'identité thermodynamique relative à l'entropie S, on a :

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{3N k_B}{2}\left(\frac{-\frac{KN^2}{V^2}}{U + \frac{KN^2}{V}}\right) + N k_B\left(\frac{1}{V - N v_0}\right);$$

or $$U + \frac{KN^2}{V} = \frac{3}{2}N k_B T,$$

donc : $$\frac{P}{T} = -\frac{1}{T}\frac{KN^2}{V^2} + \frac{N k_B}{V - N v_0}$$

soit : $$\left(P + \frac{KN^2}{V^2}\right)(V - N v_0) = N k_B T$$

On reconnaît l'équation de Van der Waals.

On peut se reporter à la méthode n° 1 de la *Mise en œuvre* pour la comparaison avec le gaz parfait monoatomique.

Copyrighted material

3) • Éliminons la variable U dans l'expression de l'entropie, à l'aide de la fonction U(T,V) obtenue à la question 1) :

$$S(T,V) = \frac{3}{2} N k_B \ln\left(\frac{3}{2} k_B T\right) + N k_B \ln\left(\frac{V - N v_0}{N}\right) + N k_B \left(\frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{m}{3\pi\hbar^2}\right)\right).$$

La définition de l'énergie libre $F(T,V) = U(T,V) - T S(T,V)$ nous donne immédiatement :

$$\boxed{F(T,V) = -N k_B T \left[1 + \ln\left(A T^{\frac{3}{2}} \frac{(V - N v_0)}{N}\right) + \frac{KN}{k_B T V}\right]}$$

avec : $$A = \left(\frac{m k_B}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}.$$

À partir des *deux* fonctions U(T,V) et S(T,V), qui ne sont ni l'une ni l'autre des fonctions caractéristiques, nous avons construit F(T,V) qui, elle, est bien une fonction caractéristique.

• Pour le vérifier, il suffit d'exploiter l'identité thermodynamique $dF = -S\,dT - P\,dV$.

On en déduit :
$$\begin{cases} S(T,V) = -\left(\dfrac{\partial F}{\partial T}\right)_V = N k_B \left[1 + \ln\left(A T^{\frac{3}{2}} \dfrac{(V - N v_0)}{N}\right)\right] + \dfrac{3}{2} N k_B \\ P(T,V) = -\left(\dfrac{\partial F}{\partial V}\right)_T = N k_B T \left(\dfrac{1}{V - N v_0}\right) - \dfrac{KN^2}{V^2} \end{cases}$$

ce qui est, bien sûr, identique aux résultats déjà obtenus.

Exercice 5

1) L'identité thermodynamique pour l'enthalpie libre massique s'écrit $dg = -s\,dT + v\,dP$.

On en déduit :

$$\boxed{v(T,P) = \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T = v_0 [1 + a(T - T_0) - b(P - P_0)]}$$

v_0 est le volume massique dans l'état de référence (T_0,P_0) ; il s'exprime en $m^3 \cdot kg^{-1}$.

2) • $a = \dfrac{1}{v_0}\left(\dfrac{\partial v}{\partial T}\right)_P$ est le **coefficient de dilatation isobare** au voisinage de l'état de référence (T_0,P_0). Il mesure la variation relative du volume massique lors d'un chauffage ou d'un refroidissement à pression constante ; a s'exprime en K^{-1}.

• $b = -\dfrac{1}{v_0}\left(\dfrac{\partial v}{\partial P}\right)_T$ est la **compressibilité isotherme** au voisinage de l'état de référence (T_0,P_0). Elle mesure la variation relative du volume massique lors d'une compression ou d'une détente à température constante ; b s'exprime en Pa^{-1}.

3) Calculons tout d'abord l'entropie massique en fonction des variables (T,P) :

$$s(T,P) = \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P = s_0 + \Gamma \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - a v_0 (P - P_0).$$

En dérivant une nouvelle fois, on en déduit :

$$\boxed{\begin{cases} C_P = T\left(\dfrac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \Gamma \\ k = T\left(\dfrac{\partial s}{\partial P}\right)_T = -a v_0 T \end{cases}}$$

Copyrighted material

4) a) Il s'agit d'un écoulement permanent, lent et adiabatique : ce sont les trois hypothèses définissant une détente de Joule-Thomson.

On en déduit que l'**enthalpie massique** est constante au cours de l'écoulement.

b) Connaissant $g(T,P)$ et $s(T,P)$, on tire immédiatement $h(T,P)$:

$$h(T,P) = g(T,P) + T\,s(T,P),$$

ce qui donne :

$$\boxed{h(T,P) = h_0 + \Gamma(T - T_0) + v_0(1 - a\,T_0)(P - P_0) - \frac{b\,v_0}{2}(P - P_0)^2}$$

c) Au cours de l'écoulement : $h(T_0, 5P_0) = h(T_1, P_0)$, ce qui donne :

$$\Gamma(T_1 - T_0) = v_0(1 - a\,T_0)(5P_0 - P_0) - \frac{b\,v_0}{2}(5P_0 - P_0)^2$$

soit :
$$\boxed{\Delta T = \frac{4\,v_0\,P_0}{\Gamma}[1 - a\,T_0 - 2\,b\,P_0]}$$

d) *Application numérique :* $\Delta T = 0{,}087\ \text{K}$.

⚠ Dans l'application numérique, il faut convertir les pressions en pascal (1 bar = 10^5 Pa) .

5) a) Eau indilatable : $a = 0$.

On a vu à la question 2) que a est le coefficient de dilatation isobare. Si l'eau est indilatable, ce coefficient est donc nul.

$$\begin{cases} g(T,P) = h_0 - T\,s_0 + \Gamma\left(T - T_0 - T\ln\left(\dfrac{T}{T_0}\right)\right) + v_0(P - P_0) - \dfrac{b\,v_0}{2}(P - P_0)^2 \\ v(T,P) = v_0[1 - b(P - P_0)] = v(P) \\ C_P = \Gamma \text{ inchangé et } k = 0. \end{cases}$$

b) Eau incompressible : $b = 0$.

On a vu à la question 2) que b est le coefficient de compressibilité isotherme. Si l'eau est incompressible, ce coefficient est donc nul.

$$\begin{cases} g(T,P) = h_0 - T\,s_0 + \Gamma\left(T - T_0 - T\ln\left(\dfrac{T}{T_0}\right)\right) + v_0(P - P_0) + a\,v_0(T - T_0)(P - P_0) \\ v(T,P) = v_0[1 + a(T - T_0)] = v(T) \\ C_P = \Gamma \text{ et } k = -a\,v_0\,T \text{ inchangés.} \end{cases}$$

c) Eau indilatable et incompressible : $a = 0$ et $b = 0$.

$$\begin{cases} g(T,P) = h_0 - T\,s_0 + \Gamma\left(T - T_0 - T\ln\left(\dfrac{T}{T_0}\right)\right) + v_0(P - P_0) \\ v(T,P) = v_0 = \text{constante} \\ C_P = \Gamma \text{ inchangé et } k = 0. \end{cases}$$

D'après les données numériques, en partant de l'état de référence $T_0 = 300$ K et $P_0 = 1$ bar :

– une élévation de température de 100 K sous une pression de 1 bar entraîne une variation du volume massique de l'ordre de :

$$\Delta v = a\,v_0\,\Delta T = 3 \cdot 10^{-5}\ \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} = 30\ \text{mL} \cdot \text{kg}^{-1},$$

ce qui représente une variation relative de 3 % ;

Copyrighted material

– une augmentation de pression de 1 bar à la température de 300 K entraîne une variation du volume massique de l'ordre de :

$$\Delta v = -b\, v_0 \Delta P = 5 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{m^3 \cdot kg^{-1}} = 0{,}05\ \mathrm{mL \cdot kg^{-1}},$$

ce qui représente une variation relative de 0,005 % !

Conclusion :

L'hypothèse d'incompressibilité est vérifiée avec une excellente précision ; l'hypothèse d'indilatabilité a un domaine de validité nettement plus restreint, mais est tout de même raisonnable.

Niveau 3

Exercice 6

1) En procédant de la même manière qu'à l'exercice 2, on obtient :

$$\boxed{\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V + \varphi\,\mathrm{d}q}$$

Les variables naturelles de U sont donc (S,V,q).

On trouve cette expression en écrivant très simplement le premier principe pour une transformation élémentaire.

2) • La charge étant réversible, $W_e = \int_{\varphi=0}^{\varphi=\varphi_0} \varphi\,\mathrm{d}q = C_0 \int_{\varphi=0}^{\varphi=\varphi_0} \varphi\,\varepsilon_r(T,P)\,\mathrm{d}\varphi$.

Comme de plus, elle se fait à température et pression constantes, on peut écrire :

$$\boxed{W_e = \frac{1}{2}\varepsilon_r(T,P)\,C_0\,\varphi_0^2}$$

• Construisons une fonction caractéristique $\widetilde{G}$ dont les variables naturelles sont (T,P,φ). Pour cela, il nous faut effectuer une triple transformation de Legendre à partir de l'énergie interne U (dont les variables naturelles sont (S,V,q)).

Par conséquent :

$$\boxed{\widetilde{G} = U - TS + PV - q\varphi} \quad \text{et} \quad \boxed{\mathrm{d}\widetilde{G} = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}P - q\,\mathrm{d}\varphi}$$

À température et pression constantes, $\mathrm{d}\widetilde{G} = -q\,\mathrm{d}\varphi = -\varepsilon_r(T,P)\,C_0\,\mathrm{d}\left(\frac{\varphi^2}{2}\right)$.

Entre l'état initial et l'état final, la variation de $\widetilde{G}$ est donc donnée par :

$$\Delta\widetilde{G} = -\frac{1}{2}\varepsilon_r(T,P)\,C_0\,\varphi_0^2.$$

Ce dernier résultat est valable que la transformation soit réversible ou non.

On a bien, pour une charge réversible, isotherme et isobare :

$$\boxed{W_e = -\Delta\widetilde{G}}$$

3) • Le coefficient de réponse demandé fait intervenir les variables (T,P,φ). Nous devons donc travailler avec la fonction caractéristique $\widetilde{G}(T,P,\varphi)$.

Écrivons sa différentielle : $\mathrm{d}\widetilde{G} = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}P - q\,\mathrm{d}\varphi$.

En écrivant une relation de Maxwell, on obtient :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \varphi}\right)_{T,P} = -\left(\frac{\partial q}{\partial P}\right)_{T,\varphi}$$

Copyrighted material

ce qui donne : $$\boxed{\left(\frac{\partial V}{\partial \varphi}\right)_{T,P} = -C_0 \varphi \left(\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial P}\right)_T}$$

puisque $q = C_0 \varepsilon_r(T,P) \varphi$.

Il est important d'avoir compris comment obtenir des relations de Maxwell à partir de l'identité thermodynamique relative à une grandeur. Pour cela, on calcule les dérivées secondes croisées de cette grandeur et on considère que l'ordre de dérivation ne compte pas. Ici, on égale :

$$\frac{\partial^2 \tilde{G}^2}{\partial P \partial \varphi} = \frac{\partial}{\partial P}\left(\left(\frac{\partial \tilde{G}}{\partial \varphi}\right)_{T,P}\right)_{T,\varphi} = -\left(\frac{\partial q}{\partial P}\right)_{T,\varphi}$$

et $$\frac{\partial^2 \tilde{G}^2}{\partial \varphi \partial P} = \frac{\partial}{\partial \varphi}\left(\left(\frac{\partial \tilde{G}}{\partial P}\right)_{T,\varphi}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial V}{\partial \varphi}\right)_{T,P}.$$

D'après les données, $\left(\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial P}\right)_T > 0$;

donc φ étant supposé positif par convention, $\left(\frac{\partial V}{\partial \varphi}\right)_{T,P} < 0$.

Lors de la charge du condensateur, le volume du liquide diminue donc légèrement. C'est le **phénomène d'électrostriction**.

• La variation de volume demandée est donnée par :

$$\Delta V = -C_0 \left(\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial P}\right)_T \int_{\varphi=0}^{\varphi=\varphi_0} \varphi \, d\varphi$$

soit : $$\boxed{\Delta V = -\frac{1}{2} C_0 \left(\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial P}\right)_T \varphi_0^2}$$

Le travail des forces de pression est donné par :

$$\boxed{W_P = -P_0 \Delta V = -\frac{1}{2} P_0 C_0 \varphi_0^2 \left(\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial P}\right)_T}$$

puisque la pression extérieure est constamment égale à P_0.

• Comparons W_P et W_e :

$$\boxed{\frac{W_P}{W_e} = -\frac{P_0}{\varepsilon_r}\left(\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial P}\right)_T = -10^{-4}}$$

Conclusion :
Le phénomène d'électrostriction est vraiment imperceptible.

4) • Par définition : $$\lambda = T\left(\frac{\partial S}{\partial \varphi}\right)_{T,P}.$$

L'identité thermodynamique relative à $\tilde{G}$ s'écrit :

$$d\tilde{G} = -S\,dT + V\,dP - q\,d\varphi$$

et nous fournit une relation de Maxwell :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \varphi}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_{P,\varphi}.$$

Par conséquent : $$\boxed{\lambda = T\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_{P,\varphi} = C_0 \varphi T \left(\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial T}\right)_P}.$$

Copyrighted material

• La charge étant réversible, la chaleur élémentaire échangée avec l'extérieur vaut : $q_{rév} = T\,dS$. Comme de plus, la température et la pression sont constantes :

$$q_{rév} = \lambda\,d\varphi = C_0\,T_0\left(\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial T}\right)_P d\left(\frac{\varphi^2}{2}\right).$$

On en déduit que : $$Q = C_0\,T_0\left(\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial T}\right)_P \int_{\varphi=0}^{\varphi=\varphi_0} d\left(\frac{\varphi^2}{2}\right)$$

soit : $$\boxed{Q = \frac{1}{2} C_0\,T_0\left(\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial T}\right)_P \varphi_0^2}$$

• Comparons Q et W_e : $$\boxed{\frac{Q}{W_e} = \frac{T_0}{\varepsilon_r}\left(\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial T}\right)_P \approx -0{,}19}$$

L'effet thermique est, cette fois-ci, loin d'être négligeable.

• On remarque que cette quantité de chaleur est négative car $\left(\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial T}\right)_P < 0$: le fluide fournit donc effectivement de la chaleur à l'extérieur pour pouvoir maintenir sa température constante. Si la transformation était adiabatique, il y aurait échauffement du diélectrique.

Exercice 7

1) On procède exactement comme on a fait pour montrer l'identité thermodynamique relative à l'énergie interne d'un fluide dans le programme de première année, ou encore comme dans l'exercice 2 pour la tension superficielle.

En appliquant le même raisonnement (à l'unité de volume de matériau), on obtient :

$$\boxed{dU_V = T\,dS_V + B_0\,dM}$$

où S_V désigne bien sûr l'entropie volumique du milieu paramagnétique.

Les variables naturelles de l'énergie interne volumique U_V sont donc S_V et M.

On traduit ainsi le premier principe : $dU = q + w$.

• On définit comme on l'a fait dans ce chapitre l'énergie libre volumique F_V par :

$$F_V = U_V - T\,S_V$$

dont l'identité thermodynamique est : $dF_V = -S_V\,dT + B_0\,dM$
et les variables naturelles : (T, M).

• De même, l'enthalpie libre magnétique volumique G_V est définie par :

$$G_V = U_V - T\,S_V - B_0\,M\ ;$$

son identité thermodynamique est : $dG_V = -S_V\,dT - M\,dB_0$
et ses variables naturelles : (T, B_0).

2) L'identité thermodynamique $dG_V = -S_V dT + M dB_0$ donne l'équation d'état :

$$\boxed{M(T, B_0) = -\left(\frac{\partial G_V}{\partial B_0}\right)_T = N\mu \tanh\left(\frac{\mu B_0}{k_B T}\right)}$$

Copyrighted material

Pour les valeurs numériques données, $\frac{\mu B_0}{k_B T} = 2{,}2 \cdot 10^{-3}$. Il est donc légitime de faire un développement limité de l'aimantation, à l'ordre 1, ce qui donne :

$$M(T, B_0) = \left(\frac{N\mu^2}{k_B T}\right) B_0$$

La réponse du matériau est bien linéaire et il n'y a pas d'aimantation spontanée, ce qui est conforme à l'expérience.

La susceptibilité du matériau vaut donc :

$$\chi(T) \approx \frac{\mu_0 N\mu^2}{k_B T} \propto \frac{1}{T}$$

et elle suit bien la loi de Curie.

3) L'entropie volumique est donnée par :

$$S_V(T, B_0) = -\left(\frac{\partial G_V}{\partial T}\right)_{B_0} = N k_B \left[\ln\left[2\cosh\left(\frac{\mu B_0}{k_B T}\right)\right] - \frac{\mu B_0}{k_B T}\tanh\left(\frac{\mu B_0}{k_B T}\right)\right]$$

et elle ne dépend bien que du rapport $\frac{B_0}{T}$.

• Lorsque $\frac{B_0}{T}$ tend vers zéro :

À l'ordre le plus bas, l'entropie volumique vaut : $S_V = N k_B \ln 2$, ce que l'on peut récrire sous la forme :

$$S_V = k_B \ln 2^N .$$

Ce résultat n'est pas sans évoquer l'entropie statistique de Boltzmann vue en première année : $S = k_B \ln \Omega$. Cela signifie qu'à champ très faible et/ou à très haute température, le nombre de microétats est de 2^N pour l'unité de volume de matériau. Par conséquent, chaque moment magnétique peut prendre indifféremment la valeur $+\mu$ ou la valeur $-\mu$, le système étant complètement désordonné.

• Lorsque $\frac{B_0}{T}$ tend vers l'infini :

$$\tanh\left(\frac{\mu B_0}{k_B T}\right) \approx 1 \quad \text{et} \quad \ln\left[2\cosh\left(\frac{\mu B_0}{k_B T}\right)\right] \approx \ln\left[2\frac{\exp\left(\frac{\mu B_0}{k_B T}\right)}{2}\right] \approx \frac{\mu B_0}{k_B T}.$$

Par conséquent, l'entropie volumique tend vers zéro. Le système est au contraire parfaitement ordonné, tous les dipôles étant alignés avec le champ extérieur : il y a un seul microétat. Cela est d'ailleurs confirmé par la valeur prise par l'aimantation dans cette limite : $M \approx N\mu$. C'est l'aimantation à « saturation ».

4) • L'entropie volumique étant de la forme $S_V\left(\frac{B_0}{T}\right)$, elle ne peut rester constante si l'on abaisse la valeur du champ magnétique que si la température décroît : le rapport $\frac{B_0}{T}$ doit rester constant. C'est le principe de la désaimantation isentropique (plus communément appelée désaimantation adiabatique).

• Pour que la transformation soit isentropique, il faut qu'elle soit adiabatique et en même temps réversible : la décroissance du champ magnétique doit être suffisamment « douce » et l'échantillon que l'on désaimante doit être isolé thermiquement.

• A.N. $\frac{B_0^f}{T_f} = \frac{B_0^i}{T_i}$, donc $T_f = \frac{B_0^f}{B_0^i} T_i = 5$ mK.

Copyrighted material

Copyrighted material

CHAPITRE

2 Potentiels thermodynamiques

ou : *La recherche de l'équilibre thermodynamique*

Introduction

Nous avons étudié, au chapitre 1, les propriétés d'un système à l'équilibre thermodynamique et montré que l'état d'équilibre était totalement caractérisé par la donnée de l'une des fonctions caractéristiques du système. Nous ne nous sommes pas posé, pour le moment, la question de la « recherche » de cet état d'équilibre : comment trouver, pour des conditions expérimentales données, l'état d'équilibre adopté par le système ?

Nous allons montrer ici qu'il est possible d'exhiber certaines fonctions, appelées « potentiels thermodynamiques », qui, selon les conditions expérimentales, permettront de trouver l'état d'équilibre, à l'aide d'un « principe d'extremum ».

Conformément au programme, nous nous limitons à l'étude de systèmes fermés.

Plan du chapitre 2

A. Paramètres de contrôle (ou extérieurs). Variables internes (ou paramètres intérieurs) 38

B. Conditions d'évolution et d'équilibre d'un système thermiquement isolé 39

C. Conditions d'évolution et d'équilibre d'un système en contact avec un thermostat 42

D. Conditions d'évolution et d'équilibre d'un système en contact avec un thermostat et un réservoir de volume 45

E. Application : étude thermodynamique d'un corps pur sous deux phases 48

F. Notion de travail maximal récupérable 55

Méthodes

L'essentiel ; mise en œuvre 57

Énoncés des exercices 63

Solutions des exercices 67

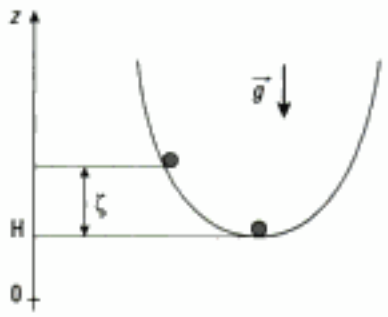
Copyrighted material

A. Paramètres de contrôle (ou extérieurs). Variables internes (ou paramètres intérieurs)

A.1. Exposé de la méthode sur un exemple mécanique

Nous allons donner ici une idée très simple de la méthode thermodynamique sur un exemple mécanique particulièrement simple.

Soit une bille de masse m dans une cuvette. On note H l'altitude du fond de la cuvette, et ζ l'altitude de la bille par rapport au fond de la cuvette. Le tout est plongé dans le champ de pesanteur $\vec{g}$ vertical.



Nous savons que la position d'équilibre (stable) de la bille est le fond de la cuvette. L'énergie potentielle de pesanteur de la bille vaut :

$$E_P(H;\zeta) = mg(H+\zeta).$$

Nous constatons donc que **la position d'équilibre ($\zeta = 0$) de la bille** correspond à **un minimum de son énergie potentielle par rapport à ζ, à H fixé.**

H a une valeur fixée par hypothèse : nous l'appelons « **paramètre de contrôle** », ou encore « **paramètre extérieur** ».

En revanche, ζ est « libre de s'ajuster » pour permettre à la bille d'atteindre son état d'équilibre : nous l'appelons « **variable interne** », ou encore « **paramètre intérieur** ».

L'énergie potentielle fournit donc le critère permettant de trouver l'état d'équilibre de la bille : il s'agit donc de la minimiser par rapport à la variable interne ζ, le paramètre de contrôle H étant fixé[1].

1. Remarquons que E_P est bien minimale pour $\zeta = 0$ par rapport à toutes les valeurs possibles de ζ. Pour autant, il ne s'agit pas d'un « extremum mathématique », en ce sens que :

$$\frac{\partial E_P}{\partial \zeta}(H;\zeta = 0) = mg \neq 0.$$

Mais on a bien :

$$dE_P = \left(\frac{\partial E_P}{\partial \zeta}\right)_H d\zeta = 0$$

parce que la variable ζ prend sa valeur minimale en 0, parmi celles qui lui sont accessibles : $d\zeta = 0$.

A.2. Paramètres de contrôle et variables internes en thermodynamique

Définitions 1

- **Un paramètre de contrôle** (ou paramètre extérieur) est une variable d'état ou une fonction d'état du système ou de son environnement dont la valeur est **fixée** au cours de l'évolution envisagée.
- Une **variable interne** (ou paramètre intérieur) est une variable d'état ou une fonction d'état **non fixée**, et **libre** de s'ajuster pour permettre au système d'atteindre l'équilibre thermodynamique.

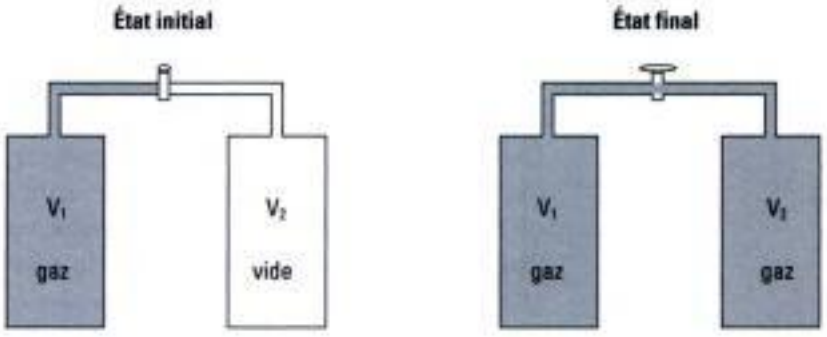
• ***Exemple 1*** **: détente de Joule-Gay-Lussac**

Le système est constitué de l'enceinte et de son contenu.

On rappelle que la détente est adiabatique (parois calorifugées) et que l'opérateur ouvrant le robinet ne fournit aucun travail (robinet parfaitement lubrifié). La détente est alors « isoénergétique » : $\Delta U = 0$.

- Paramètres extérieurs : U ; $V_{tot} = V_1 + V_2$.
- Variable interne : V, volume occupé par le gaz.

Copyrighted material



• *Exemple 2* : **réaction chimique**

Nous considérons un réacteur chimique en contact thermique et mécanique avec une atmosphère de température T_0 et de pression P_0 fixées.

• Paramètres extérieurs : T_0, P_0 et n, nombre de moles de matière présente dans le réacteur.

• Variable interne : ξ, avancement de la réaction.

Dans la recherche de l'état d'équilibre d'un système, **le premier travail à effectuer** consiste à **identifier les paramètres extérieurs** et à **identifier un jeu de variables internes indépendantes approprié**[2].

2. S'il est, en général, facile d'identifier les paramètres extérieurs, il est nettement plus délicat d'identifier un jeu de variables internes indépendantes approprié (*cf.* B. §2).

B. Conditions d'évolution et d'équilibre d'un système thermiquement isolé

Pour introduire la méthode thermodynamique de recherche de l'équilibre, nous revenons sur le cas d'un système isolé, avant d'aborder les deux cas relevant plus spécifiquement du programme de PC.

B.1. La croissance de l'entropie

Loi 1

Critère d'évolution

Pour un système thermiquement isolé, les seules évolutions possibles d'un état initial (i) vers un état final (f) sont celles qui obéissent au second principe, c'est-à-dire :

$$\text{(i)} \rightarrow \text{(f) est possible si } S(f) - S(i) \geqslant 0 \text{ [3]}.$$

Loi 2

Condition d'équilibre

L'équilibre est atteint lorsque l'entropie S ne peut plus augmenter, c'est-à-dire lorsque l'entropie est maximale par rapport à toutes les variables internes indépendantes du système.

$$\text{Condition nécessaire d'équilibre : } dS = 0 \text{ [4]}.$$

3. On a égalité dans le cas d'une transformation réversible.

4. Il est important de bien comprendre qu'il y a deux manières de rendre S maximale. Supposons que le système n'ait qu'une variable interne, notée X.

Alors : $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right) dX$.

Pour annuler dS, soit on annule la dérivée $\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)$ et on obtient un « extremum mathématique », soit la dérivée ne s'annule pas et alors dS ne sera nul que si dX l'est : cela traduit le fait que la variable interne X ne peut plus évoluer, en raison de la constitution même du système (on en a vu un exemple

Remarque très importante

Au chapitre 1, nous n'avons cessé de rappeler que l'on ne connaissait d'expression simple des fonctions d'état d'un système qu'à l'équilibre thermodynamique. Nous venons d'énoncer un principe de maximum de l'entropie permettant de trouver l'état d'équilibre d'un système isolé. Cela suppose

Copyrighted material

que nous soyons capables de comparer les valeurs prises par l'entropie du système à l'équilibre et hors de l'équilibre ; comment pourrait-on connaître l'expression de l'entropie hors d'équilibre ? Il y a manifestement une contradiction !

Il est essentiel de bien comprendre que nous comparons les valeurs prises par l'entropie dans différents états d'équilibres fictifs (caractérisés par différentes valeurs des variables internes), l'état d'équilibre réel étant celui qui donne la plus grande valeur de l'entropie.

C'est d'ailleurs ce que nous avons fait dans l'exemple de la bille, sans que cela apparaisse aussi crucial, étant donné que nous sommes capables d'exprimer son énergie potentielle même hors d'équilibre. Par conséquent, nous pouvons utiliser tous les résultats du chapitre 1, en particulier les identités thermodynamiques, pour rechercher l'état d'équilibre réel.

Pour un système isolé thermiquement, le potentiel thermodynamique[5] est donc l'entropie : en effet, c'est cette fonction qui nous permet de trouver l'état d'équilibre du système, par un principe d'extremum (en l'occurrence, un maximum)[6].

5. L'appellation « potentiel thermodynamique » vient de l'analogie avec la mécanique. L'entropie joue ici un rôle analogue à celui de l'énergie potentielle dans l'exemple mécanique cité plus haut.

6. Certains auteurs réservent l'appellation « potentiel thermodynamique » au seul cas où la condition d'équilibre est un principe de minimum ; ils introduisent la « néguentropie » – S, de manière à se ramener à un principe de minimum. Nous trouvons quant à nous cette distinction relativement oiseuse.

B.2. Exemple : la détente de Joule-Gay-Lussac Recherche de la « bonne » variable interne

Le système {enceinte + gaz} étant isolé, le potentiel thermodynamique est l'entropie.

Les paramètres extérieurs sont, comme nous l'avons vu (*cf.* exemple 1), l'énergie interne U et le volume total $V_{tot} = V_1 + V_2$.

Nous avons aussi écrit que la « bonne » variable interne était le volume V occupé par le gaz : cette assertion n'est pas du tout évidente, et nous allons voir comment y arriver « naturellement ».

Nous supposons que l'énergie interne et l'entropie de l'enceinte sont inchangées dans la transformation. Il s'agit donc de rendre **l'entropie du gaz S(U,V) maximale**.

La question est : **par rapport à quelle variable interne ?**

Écrivons l'identité thermodynamique relative à l'entropie du gaz :

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV.$$

L'énergie interne du gaz étant constante, la condition d'équilibre thermodynamique s'écrit :

$$dS = \frac{P}{T} dV = 0.$$

Il apparaît donc que l'entropie S est fonction de la variable interne V : nous devons donc la maximiser par rapport à V, à U constante.

Or l'entropie est une fonction strictement croissante du volume :

$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{T} > 0$; par conséquent, l'entropie sera maximale ($dS = 0$) lorsque le volume V occupé par le gaz sera maximal ($dV = 0$).

Conclusion : à l'état d'équilibre thermodynamique, le gaz occupe tout l'espace disponible.

Méthode pour trouver la (ou les) bonnes(s) variable(s) interne(s)

❶ Écrire la différentielle du potentiel thermodynamique (ici, l'entropie) ; compte tenu des paramètres extérieurs, on voit apparaître la (ou les) bonnes(s) variable(s) interne(s) dont dépend le potentiel thermodynamique[7].

❷ On peut alors appliquer le principe d'extremum en sachant précisément ce que l'on fait.

7. Il est essentiel que les variables internes sur lesquelles on raisonne soient indépendantes.

Copyrighted material

Application 1 **Équilibre thermique et mécanique de deux sous-systèmes d'un système isolé**

On considère une enceinte dont les parois sont fixes et adiabatiques ; elle contient deux gaz A et B séparés par une paroi imperméable. Dans l'état initial, la paroi est supposée **fixe et adiabatique**. À l'instant $t = 0$, on la rend à la fois **mobile sans frottement et diatherme**.



1) Quels sont les paramètres de contrôle du système constitué par le contenu de l'enceinte ? Quel en est par conséquent le potentiel thermodynamique ?
Montrer que U_A et U_B, énergies internes des gaz A et B, ne sont pas des variables internes indépendantes. Montrer qu'il en est de même de leurs volumes V_A et V_B.

2) Écrire la différentielle de la fonction $S(U,V;U_A,V_A)$. En déduire que les variables U_A et V_A sont des variables internes indépendantes convenables. Est-ce le seul choix possible ?

3) En déduire les deux conditions d'équilibre thermodynamique du système.

Solution

1) • Paramètres de contrôle : énergie interne totale U ; volume total V.

• Potentiel thermodynamique : le système étant thermiquement isolé, c'est l'entropie S.

• En négligeant la contribution de la paroi, U_A et U_B sont liées par la relation :

$$U = U_A + U_B .$$

De même, V_A et V_B vérifient : $$V = V_A + V_B .$$

2) • En négligeant toujours la contribution de la paroi, l'entropie totale S s'écrit :

$$S = S_A + S_B .$$

Par conséquent, sa différentielle s'écrit : $dS = dS_A + dS_B$; or, les identités thermodynamiques pour les entropies S_A et S_B donnent (voir la remarque, § B.1) :

$$dS_A = \frac{1}{T_A} dU_A + \frac{P_A}{T_A} dV_A \quad \text{et} \quad dS_B = \frac{1}{T_B} dU_B + \frac{P_B}{T_B} dV_B .$$

D'après la question 1), nous savons que : $dU_B = -dU_A$ et $dV_B = -dV_A$.

D'où l'expression de la différentielle de $S(U,V;U_A,V_A)$:

$$\mathbf{dS(U,V;U_A,V_A) = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}\right) dU_A + \left(\frac{P_A}{T_A} - \frac{P_B}{T_B}\right) dV_A .}$$

• Il apparaît alors qu'il s'agit de rendre l'entropie S maximale par rapport aux variables internes U_A et V_A. Il est évident qu'on aurait aussi bien pu choisir les variables U_B et V_B.

3) La condition d'équilibre du système est : $dS = 0$, c'est-à-dire :

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial S}{\partial U_A}\right)_{V_A} = 0 \\ \text{et} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V_A}\right)_{U_A} = 0 \end{cases} \quad \text{soit :} \quad \begin{cases} \frac{1}{T_A} = \frac{1}{T_B} \\ \text{et} \\ \frac{P_A}{T_A} = \frac{P_B}{T_B} \end{cases}$$

On a donc retrouvé les conditions d'équilibres thermique et mécanique des deux sous-systèmes.

Copyrighted material

C. Conditions d'évolution et d'équilibre d'un système en contact avec un thermostat

C.1. Hypothèses de travail

Dans tout le paragraphe C, nous supposons que le système considéré :
i) échange de la chaleur avec une seule source de chaleur (encore appelée thermostat)[8] de température constante T_0 : l'évolution du système est dite « **monotherme** »[9] ;
ii) n'échange aucun travail avec l'extérieur, ce qui implique notamment que son volume V soit constant.
Les paramètres de contrôle du système seront donc : T_0 et V.

C.2. La décroissance de F*

Pour un système échangeant une quantité de chaleur Q avec un thermostat de température T_0, les seules évolutions possibles d'un état (i) vers un état (f)[10] sont celles qui obéissent au second principe :

$$(i) \to (f) \text{ est possible si } \Delta S = S(f) - S(i) \geqslant \frac{Q}{T_0}\ ^{11}.$$

Reformulons ce critère : le premier principe nous donne $U(f) - U(i) = Q$ puisque aucun travail n'est échangé avec l'extérieur. Par conséquent :

$$[U(f) - T_0 S(f)] - [U(i) - T_0 S(i)] \leqslant 0.$$

En définissant la nouvelle fonction :

$$\boxed{F^* = U - T_0 S}\ ^{12}$$

nous en déduisons une nouvelle formulation du :

Critère d'évolution monotherme sans échange de travail
(i) → (f) est possible si $\Delta F^* = F^*(f) - F^*(i) \leqslant 0$[13].

Condition d'équilibre
Pour un système en évolution monotherme, n'échangeant pas de travail avec l'extérieur, l'équilibre est atteint lorsque F^* ne peut plus diminuer, c'est-à-dire lorsque F^* est minimale par rapport à toutes les variables internes indépendantes du système.
Condition nécessaire d'équilibre : $dF^* = 0$.

Pour un système en contact avec un thermostat n'échangeant pas de travail avec l'extérieur, le potentiel thermodynamique est donc la fonction F^* : en effet, c'est cette fonction qui nous permet de trouver l'état d'équilibre du système, par un principe d'extremum (en l'occurrence, un minimum).

C.3. Équilibre thermique d'un fluide monophasé

Considérons un fluide monophasé contenu dans une enceinte indéformable de volume V constant, en contact thermique avec l'extérieur dont la température est constante, égale à T_0.

8. Notons que l'échange de chaleur avec le thermostat peut se faire de manière intermittente.

9. Bien faire la distinction entre **évolution monotherme** et **transformation isotherme** : le fait d'échanger de la chaleur avec un thermostat de température T_0 n'implique nullement que le système soit à tout moment en équilibre thermodynamique. Par conséquent, lors d'une évolution monotherme, la température du système (si elle est définie) n'est *a priori* pas constante, ni égale à celle du thermostat.

10. Les deux états (i) et (f) ne sont pas *a priori* des états d'équilibre thermodynamique. En particulier, les températures initiale T_i et finale T_f ne sont pas *a priori* égales à la température T_0 du thermostat.

11. Cette formulation du second principe est appelée « **inégalité de Clausius** ». Rappelons-en la démonstration. On suppose le système global constitué par le système étudié et le thermostat isolé thermiquement, puisqu'il n'y a d'échanges thermiques qu'entre ces deux sous-systèmes. Par conséquent, l'entropie de ce système global ne peut qu'augmenter :
$\Delta S_{ex} = \Delta S + \Delta S_{th} \geqslant 0$;
or $\Delta S_{th} = -Q/T_0$
puisque $\Delta U_{th} = -Q = T_0 \Delta S$.
D'où le résultat.
Il est d'une importance capitale de bien noter que T_0 désigne la température du thermostat, et non pas celle du système.
On a égalité dans le cas d'une transformation réversible.

12. T_0 désignant la température du thermostat, F^* caractérise le système dans son environnement.

13. On a égalité dans le cas d'une transformation réversible.

Copyrighted material

La condition d'équilibre nous est donc clairement donnée en cherchant le minimum de F^*[14].

Écrivons la condition nécessaire d'équilibre :

$$dF^* = 0 = dU - T_0\,dS.$$

L'identité thermodynamique relative à l'énergie interne du fluide nous donne :

$$\begin{aligned} dU &= T\,dS - P\,dV \\ &= T\,dS \text{ [15] puisque le volume est constant.} \end{aligned}$$

Par conséquent : $dF^* = (T - T_0)\,dS = 0$.

Nous constatons donc que la variable interne par rapport à laquelle nous minimisons F^* est l'entropie S du fluide, ce qui n'était pas évident.

La condition d'équilibre s'écrit donc :

$$\left(\frac{\partial F^*}{\partial S}\right)_V = T - T_0 = 0$$

soit : $\boxed{T = T_0}$

On retrouve la condition d'équilibre thermique entre le fluide et l'extérieur. Nous admettrons que cette condition d'équilibre thermique est généralisable à tout système (autre que fluide) en contact avec un thermostat.

À l'équilibre thermodynamique, la température T du système est égale à la température T_0 du thermostat.

Nous constatons de plus que, **à l'équilibre**, la fonction F^* s'identifie avec l'énergie libre F du système :

$$\mathbf{F^* = U - T_0 S = F(T_0, V)}.$$

C.4. Cas d'un système en équilibre thermique avec le thermostat

Nous supposons, en plus des hypothèses faites au paragraphe C.1, que le système est en équilibre thermique avec le thermostat dans les états initial et final :

$$T(i) = T(f) = T_0.$$

Nous venons de voir qu'à l'équilibre thermique avec le thermostat, F^* et F sont confondues.

Critère d'évolution

Pour un système en équilibre thermique avec un thermostat, n'échangeant pas de travail avec l'extérieur :

$$\mathbf{(i) \to (f) \text{ est possible si } \Delta F = F(f) - F(i) \leqslant 0}\ [16].$$

Condition générale d'équilibre [17]

Pour un système en contact avec un thermostat de température T_0, n'échangeant pas de travail avec l'extérieur, l'équilibre est atteint lorsque :

1) $T = T_0$;

2) F est minimale par rapport à toutes les variables internes indépendantes du système.

Condition nécessaire d'équilibre : dF = 0.

14. Comme nous l'avons déjà dit, nous ne savons pas *a priori* par rapport à quelles variables internes nous devons minimiser F^*. C'est l'écriture de dF^* qui nous apporte la réponse, « naturellement ».

15. C'est bien la température T du système qui intervient ici, et non pas celle du thermostat ; une identité thermodynamique caractérise en effet l'état d'équilibre d'un système.

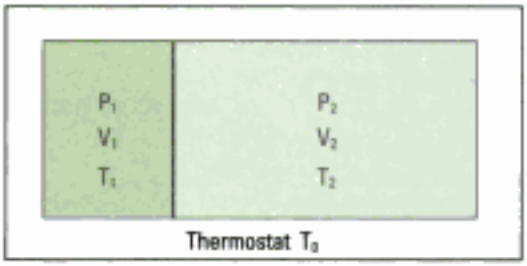
16. On a égalité dans le cas d'une transformation réversible.

17. Cette condition d'équilibre est strictement équivalente à celle énoncée précédemment et qui portait sur F^*.

Copyright © Editorial

Application 2 Stabilité de l'équilibre thermodynamique

Un récipient aux parois indéformables est divisé en deux compartiments de volumes V_1 et V_2 séparés par un piston mobile sans frottement. Chacun des deux compartiments contient une mole d'un **même** gaz. Les parois du récipient sont diathermes et l'ensemble est en contact avec un thermostat de température T_0 fixée.



Initialement, un opérateur maintient le piston, et les deux gaz sont à l'équilibre thermodynamique avec P_1 supérieure à P_2 et $T_1 = T_2 = T_0$.

À l'instant $t = 0$, l'opérateur lâche le piston et le système évolue vers un nouvel état d'équilibre.

1) Quels sont les paramètres extérieurs du système ? Quel est, par conséquent, le potentiel thermodynamique approprié à la recherche de l'équilibre thermodynamique du système ?

2) Écrire la différentielle de ce potentiel (on supposera l'énergie interne et l'entropie du piston négligeables par rapport à celles des deux gaz). Montrer qu'il n'y a en fait que trois variables internes indépendantes sur les quatre qui apparaissent dans l'expression de cette différentielle.

3) En déduire les conditions d'équilibre thermodynamique du système.

4) On cherche maintenant à traduire que l'équilibre thermodynamique atteint par le système est stable. Que doit vérifier l'énergie libre de l'ensemble pour que l'équilibre soit stable ? Quelle condition la stabilité de l'équilibre implique-t-elle sur le signe de la compressibilité isotherme χ_T du gaz ?

Solution

1) Le système étudié est constitué des deux gaz et du piston.
Les paramètres de contrôle sont T_0 et V. Par conséquent, le potentiel thermodynamique approprié est F^*.

2) $dF^* = dU_1 + dU_2 - T_0\,(dS_1 + dS_2)$ en négligeant la contribution du piston et en utilisant le fait que l'entropie et l'énergie interne sont des grandeurs additives.
Les identités thermodynamiques relatives aux énergies internes U_1 et U_2 des deux gaz s'écrivent :

$$dU_1 = T_1\,dS_1 - P_1\,dV_1 \quad \text{et} \quad dU_2 = T_2\,dS_2 - P_2\,dV_2\,.$$

Nous en déduisons la différentielle de F^* :

$$dF^* = (T_1 - T_0)\,dS_1 + (T_2 - T_0)\,dS_2 - P_1\,dV_1 - P_2\,dV_2.$$

On voit donc apparaître quatre variables internes : S_1, S_2, V_1 et V_2.

En réalité, le volume total étant constant, $dV_2 = -dV_1$.
Par conséquent :

$$\mathbf{dF^* = (T_1 - T_0)\,dS_1 + (T_2 - T_0)\,dS_2 - (P_1 - P_2)\,dV_1}.$$

Les trois variables internes indépendantes par rapport auxquelles nous devons minimiser F^* sont donc : $\mathbf{S_1}$, $\mathbf{S_2}$ et $\mathbf{V_1}$.

3) Les trois conditions d'équilibre sont donc :

$$\begin{cases} \left(\dfrac{\partial F^*}{\partial S_1}\right)_{S_2,V_1} = T_1 - T_0 = 0 \\ \left(\dfrac{\partial F^*}{\partial S_2}\right)_{S_1,V_1} = T_2 - T_0 = 0 \\ \left(\dfrac{\partial F^*}{\partial V_1}\right)_{S_1,S_2} = -(P_1 - P_2) = 0 \end{cases}$$

soit :

$$\begin{cases} \mathbf{T_1 = T_2 = T_0} \\ \mathbf{P_1 = P_2} \end{cases}.$$

Copyrighted material

4) À l'équilibre, on a égalité des températures avec celle du thermostat ; par conséquent, F* et F sont confondues. L'énergie libre de l'ensemble doit donc être minimale à l'équilibre, ce que l'on a déjà écrit puisque, à l'équilibre, à température T fixée,

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V_1}\right)_T = -(P_1 - P_2) = 0.$$

Pour que l'extremum soit bien un minimum, il faut en outre que la dérivée seconde du potentiel soit strictement positive : $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V_1^2}\right)_T > 0$; or :

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V_1^2}\right)_T = -\left(\left(\frac{\partial P_1}{\partial V_1}\right)_T - \left(\frac{\partial P_2}{\partial V_1}\right)_T\right) = -\left(\frac{\partial P_1}{\partial V_1}\right)_T - \left(\frac{\partial P_2}{\partial V_2}\right)_T = \frac{1}{\chi_T}\left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2}\right).$$

La compressibilité isotherme χ_T du gaz est donc nécessairement strictement positive, et cela indépendamment de la nature de celui-ci.

D. Conditions d'évolution et d'équilibre d'un système en contact avec un thermostat et un réservoir de volume

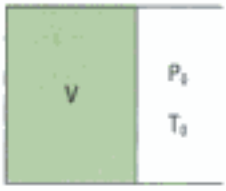
D.1. Hypothèses de travail

Dans tout le paragraphe D, nous supposons que le système considéré :

i) échange de la chaleur avec une seule source de chaleur (appelée encore thermostat) dont la température T_0 est constante : l'évolution du système est dite « **monotherme** » ;

ii) échange du travail avec un réservoir de volume [18] dont la pression P_0 est constante : l'évolution du système est dite « **monobare** » [19].

iii) n'échange pas d'autre forme de travail avec l'extérieur : on dit habituellement que le système n'échange pas de travail « utile » avec l'extérieur.



Dans la pratique, le thermostat et le réservoir de volume sont le plus souvent confondus : il s'agit du milieu extérieur dont la température T_0 et la pression P_0 sont supposées constantes.

Les paramètres de contrôle du système seront donc : T_0 et P_0.

18. On parle couramment d'une « atmosphère » de pression P_0 constante, ou encore de réservoir de travail.

19. Comme l'échange de chaleur avec le thermostat, l'échange de travail avec le réservoir de volume peut être intermittent.

D.2. La décroissance de G*

Comme dans le cas d'une évolution monotherme sans travail, les seules évolutions possibles d'un état (i) vers un état (f) [20] sont celles qui vérifient l'inégalité de Clausius :

$$(i) \to (f) \text{ est possible si } \Delta S = S(f) - S(i) \geqslant \frac{Q}{T_0}.$$

20. Comme précédemment, les deux états (i) et (f) ne sont pas *a priori* des états d'équilibre.

Copyright© matériel

Reformulons ce critère : le premier principe nous donne $U(f) - U(i) = Q + W^{ext}$, où $W^{ext} = -P_0[V(f) - V(i)]$ désigne le travail échangé par le système avec le réservoir de volume.

Par conséquent :

$$[U(f) - T_0 S(f) + P_0 V(f)] - [U(i) - T_0 S(i) + P_0 V(i)] \leqslant 0.$$

En définissant la nouvelle fonction :

$$\boxed{G^* = U - T_0 S + P_0 V}$$ [21]

nous en déduisons une nouvelle formulation du :

Critère d'évolution monotherme et monobare sans échange de travail « utile » [22]

(i) → (f) est possible si $\Delta G^* = G^*(f) - G^*(i) \leqslant 0$ [23].

Condition d'équilibre

Pour un système en évolution monotherme et monobare, n'échangeant pas de travail « utile » avec l'extérieur, l'équilibre est atteint lorsque G^* ne peut plus diminuer, c'est-à-dire lorsque G^* est minimale par rapport à toutes les variables internes indépendantes du système.

Condition nécessaire d'équilibre : $dG^* = 0$.

Pour un système en contact avec un thermostat n'échangeant de travail qu'avec un réservoir de volume, le potentiel thermodynamique est donc la fonction G^* : en effet, c'est cette fonction qui nous permet de trouver l'état d'équilibre du système, par un principe d'extremum (en l'occurrence, un minimum).

D.3. Équilibre thermique et mécanique d'un fluide monophasé

Considérons un fluide monophasé contenu dans un récipient fermé par un piston sans masse, mobile et sans frottement ; le fluide est en contact thermique avec l'extérieur dont la température est constante, égale à T_0.
L'évolution est également monobare, la pression du milieu extérieur étant supposée constante, égale à P_0.
La condition d'équilibre nous est donc clairement donnée en cherchant le minimum de G^*.[24]

Écrivons la condition nécessaire d'équilibre :

$$dG^* = 0 = dU - T_0\,dS + P_0\,dV.$$

L'identité thermodynamique relative à l'énergie interne du fluide nous donne :

$$dU = T\,dS - P\,dV.$$

Par conséquent :

$$dG^* = (T - T_0)\,dS - (P - P_0)\,dV = 0.$$

Nous constatons donc que les deux variables internes par rapport auxquelles nous devons minimiser la fonction G^* sont l'entropie S et le volume V du fluide.

21. T_0 désignant la température du thermostat et P_0 la pression du réservoir de volume, G^* caractérise le système dans son environnement.

22. On désigne habituellement par l'appellation « travail utile » tout travail autre que celui des forces de pression (*cf.* § F.2).

23. On a égalité dans le cas d'une transformation réversible.

24. Comme nous l'avons déjà dit, nous ne savons pas *a priori* par rapport à quelles variables internes nous devons minimiser G^*. C'est l'écriture de dG^* qui va nous en apporter la réponse, « naturellement ».

Copyrighted material

Les conditions d'équilibre s'écrivent donc :

$$\begin{cases} \left(\dfrac{\partial G^*}{\partial S}\right)_V = T - T_0 = 0 \\ \text{et} \\ \left(\dfrac{\partial G^*}{\partial V}\right)_S = -(P - P_0) = 0 \end{cases}$$

soit : $\boxed{T = T_0 \text{ et } P = P_0}$

On retrouve les conditions d'équilibre thermique et mécanique entre le fluide et l'extérieur.

Si l'égalité des températures à l'équilibre est absolument générale pour tout système, il n'en est pas de même pour les pressions : il existe des cas où le système ne présente pas une pression uniforme à l'équilibre (nous en verrons des exemples en exercices). Par conséquent, **nous ne pourrons généraliser ces conditions d'équilibre que dans les cas (fréquents) où il est possible de définir « la » pression du système à l'équilibre**.

À l'équilibre thermodynamique, la température T du système est égale à la température T_0 du thermostat. Si le système présente une pression P uniforme à l'équilibre, celle-ci est égale à la pression P_0 du réservoir de volume.

Nous constatons de plus que, **à l'équilibre**, la fonction G^* s'identifie avec l'enthalpie libre G du système :

$$\mathbf{G^* = U - T_0 S + P_0 V = G(T_0, P_0).}$$

D.4. Cas d'un système « de pression uniforme » en équilibre thermique et mécanique avec l'extérieur

Nous supposons, en plus des hypothèses faites au paragraphe D.1., que le système est caractérisé par une pression uniforme à l'équilibre et qu'il est en équilibre thermique et mécanique avec l'extérieur dans les deux états initial et final :

$$T(i) = T(f) = T_0 \text{ et } P(i) = P(f) = P_0.$$

Nous venons de voir que dans ces conditions, G^* et G sont confondues.

Critère d'évolution

Pour un système « de pression uniforme » en équilibre thermique et mécanique avec l'extérieur, n'échangeant pas de travail « utile » avec l'extérieur :

$$\mathbf{(i) \rightarrow (f) \text{ est possible si } \Delta G = G(f) - G(i) \leqslant 0}\ ^{25}.$$

Condition générale d'équilibre [26]

Pour un système « de pression uniforme » en contact avec un thermostat de température T_0 et un réservoir de volume de pression P_0, n'échangeant pas de travail « utile » avec l'extérieur, l'équilibre est atteint lorsque :

1) $T = T_0$;

2) $P = P_0$;

3) G est minimale par rapport à toutes les variables internes indépendantes du système.

Condition nécessaire d'équilibre : $dG = 0$.

25. On a égalité dans le cas d'une transformation réversible.

26. Pour ces systèmes de « pression uniforme », cette condition d'équilibre est strictement équivalente à celle énoncée précédemment et qui portait sur G^*.

Copyrighted material

E. Application : étude thermodynamique d'un corps pur sous deux phases

Nous abordons maintenant l'étude thermodynamique d'un **corps pur** sous deux phases : nous allons utiliser la méthode thermodynamique mise en place précédemment pour prévoir l'évolution d'un corps pur diphasé et trouver sa condition d'équilibre thermodynamique.

En première année, a été abordée l'étude descriptive des changements d'état : diagrammes d'équilibre en coordonnées (P,T) et (P,V) ; notions d'entropie de changement d'état et d'enthalpie de changement d'état (appelée encore chaleur latente de changement d'état).

Précisons d'emblée que nous nous limitons, conformément au programme, à l'étude de corps purs. Il faut néanmoins garder à l'esprit que ce n'est quasiment jamais le cas dans la réalité (par exemple, le séchage du linge met en jeu un mélange d'air et de vapeur d'eau dans la phase gazeuse). Toutefois, les résultats que nous allons établir sont la plupart du temps facilement transposables au cas de mélanges.

E.1. Potentiel thermodynamique d'un corps pur diphasé à T et P fixées

E.1.1 - Description du système. Recherche des paramètres de contrôle et des variables internes

• Taille et composition du système

Le système étudié est un corps pur de masse m sous deux phases 1 et 2[27] : la masse de la phase 1 est notée m_1 ; celle de la phase 2 est notée m_2.
Les variables m_1 et m_2 ne sont pas indépendantes entre elles : la conservation de la masse impose :

$$m_1 + m_2 = m.$$

Par conséquent on peut décrire la taille et la composition du système par la donnée de m (paramètre de contrôle) et de m_1 (variable interne)[28], qui sont toutes deux des paramètres extensifs[29].

Il peut être commode de remplacer la variable extensive m_1 par une variable interne intensive équivalente.

On définit alors le titre massique x_1 de la phase 1 par :

$$x_1 = \frac{m_1}{m} ;$$

de même, le titre massique de la phase 2 s'écrit :

$$x_2 = \frac{m_2}{m}$$[30].

La conservation de la masse impose évidemment la relation :

$$x_1 + x_2 = 1.$$

Les variables x_1 et x_2 ne sont pas indépendantes.

Par conséquent, on peut également décrire la taille et la composition du système par la donnée de m (paramètre de contrôle extensif) et de x_1 (variable interne intensive)[31].

27. Par exemple, on introduit de l'eau liquide dans une enceinte où règne le vide ; une partie de l'eau se vaporise et on obtient un équilibre liquide-vapeur (à condition d'avoir mis suffisamment d'eau).

28. On aurait évidemment pu choisir de manière équivalente m_2.

29. Nous choisissons ici de raisonner sur les masses ; il est évident que l'on peut aussi bien décrire la taille et la composition du système en termes de nombres de moles n et n_1.

30. On aurait aussi bien pu introduire le titre molaire $x_1 = \frac{n_1}{n}$, qui est bien sûr confondu avec le titre massique.

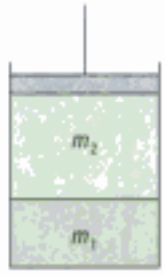
31. On aurait évidemment pu choisir de manière équivalente x_2.

Copyrighted material

• Conditions expérimentales

Nous faisons l'hypothèse que le système précédemment décrit est enfermé dans une enceinte dont les parois sont diathermes et fermée par un piston sans masse pouvant coulisser librement.

Le système est donc en contact avec l'extérieur dont la température est fixée, égale à T, et dont la pression, également fixée, vaut P.



Conclusion :

$$\begin{cases} \text{Paramètres de contrôle : } m, \text{ T et P.} \\ \text{Variable interne : } x_1 \text{ [32].} \end{cases}$$

32. À ce stade, il n'est pas du tout évident que la variable interne x_1 suffise. Nous allons le montrer.

E.1.2 - Potentiel thermodynamique du corps pur diphasé à T et P fixées

Nous supposons qu'à l'équilibre thermodynamique, la pression est uniforme dans tout le système étudié[33]. Le potentiel thermodynamique adapté est donc l'enthalpie libre (*cf.* § D.5).

Soit $g_1(T,P)$ l'enthalpie libre massique de la phase 1 **pure**,
et $g_2(T,P)$ l'enthalpie libre massique de la phase 2 **pure**[34].

L'enthalpie libre du système diphasé étant une fonction extensive, celle-ci s'écrit donc :

$$G = m_1 g_1(T,P) + m_2 g_2(T,P) = m_1 g_1(T,P) + (m - m_1) g_2(T,P)$$
$$= m\,[x_1 g_1(T,P) + (1 - x_1) g_2(T,P)].$$

33. Cela revient à négliger les effets de tension superficielle ou encore à supposer l'interface entre les deux phases plane. Si ce n'était pas le cas, il faudrait revenir au potentiel thermodynamique G* (*cf.* les applications 2 et 3 de la *Mise en œuvre*).

34. $g_1(T,P)$ est bien une fonction caractéristique de l'unité de masse de corps pur dans la phase 1 pure, à l'équilibre thermodynamique. Il en est de même pour $g_2(T,P)$.

Le potentiel thermodynamique est l'enthalpie libre du système qui ne dépend que de la variable interne x_1 (outre les trois paramètres de contrôle T, P, m) :

$$\mathbf{G(T,P,}\boldsymbol{m}\mathbf{;}\boldsymbol{x_1}\mathbf{)} = \boldsymbol{m}\,[\boldsymbol{x_1}\boldsymbol{g_1}\mathbf{(T,P)} + \mathbf{(1-}\boldsymbol{x_1}\mathbf{)}\boldsymbol{g_2}\mathbf{(T,P)}\text{ [35].}$$

35. L'expression de G nous donne immédiatement la définition de l'enthalpie libre massique du système diphasé :

$$g(T,P,x_1) = \frac{G(T,P,m;x_1)}{m} = x_1 g_1(T,P) + (1-x_1) g_2(T,P).$$

Il est primordial de ne pas confondre cette notion avec $g_1(T,P)$ et $g_2(T,P)$ qui caractérisent chaque phase pure, prise indépendamment de l'autre. On notera d'ailleurs que $g(T,P,x_1)$ est bien fonction de x_1 ; autrement dit, l'enthalpie libre massique du système diphasé dépend de sa composition.

E.2. Condition d'équilibre entre phases

À l'équilibre thermodynamique, le potentiel thermodynamique $G(T,P,m;x_1)$ est minimal par rapport à la variable interne x_1 :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x_1}\right)_{T,P,m} = m\,[g_1(T,P) - g_2(T,P)] = 0.$$

La **condition d'équilibre** d'un corps pur sous deux phases est donnée par l'égalité des enthalpies libres massiques des deux phases pures :

$$\boldsymbol{g_1}\mathbf{(T,P)} = \boldsymbol{g_2}\mathbf{(T,P)}\text{ [36].}$$

36. Nous verrons à l'exercice 1 que cette condition d'équilibre entre phases est valable même si on ne travaille pas à T et P constantes ; en revanche, dans ce cas, G n'est plus le bon potentiel thermodynamique.

• Conséquence 1

À l'équilibre entre phases, la température et la pression ne sont pas indépendantes puisqu'elles vérifient la relation $[g_1 - g_2](T,P) = 0$. Par conséquent, $P_{éq} = \Pi(T)$.

Cela justifie *a posteriori* l'existence d'un diagramme d'état en coordonnées (P,T), où les domaines de stabilité de chaque phase sont délimités par les courbes $P_{éq} = \Pi(T)$.

Copyrighted material

Au point triple, par définition, il y a coexistence des trois phases en équilibre.

Par conséquent :

$$g_{sol}(T,P) = g_{liq}(T,P) = g_{vap}(T,P),$$

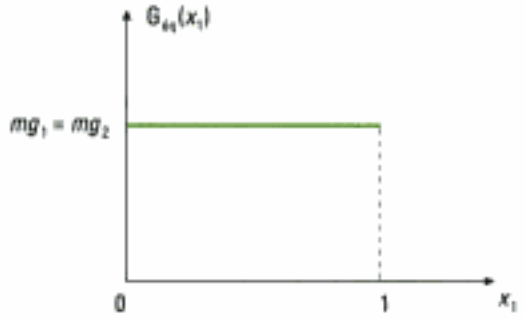
ce qui implique l'unicité du couple (T_T,Π_T) pour lequel cette coexistence est possible.

• Conséquence 2

Nous constatons que la condition d'équilibre entre phases ne fait pas intervenir la variable x_1, c'est-à-dire la composition du système diphasé. En effet, à l'équilibre entre phases, l'enthalpie libre du système s'écrit :

$$G(T,P,m;x_1) = m[x_1 g_1(T,P) + (1-x_1) g_1(T,P)]$$
$$= mg_1(T,P) = mg_2(T,P).$$

Traçons la courbe représentative des variations de G en fonction de x_1 :



À l'équilibre entre phases, l'enthalpie libre est indépendante de x_1 : on dit que l'équilibre est « indifférent ».

Par conséquent, un point sur une courbe d'équilibre entre phases $P_{éq} = \Pi(T)$ du diagramme (P,T) correspond à une infinité d'états physiques différents (puisque x_1 peut varier continûment entre 0 et 1 sans que l'équilibre entre phases soit rompu).[37]

De la même façon, le point triple correspond en fait à une infinité d'états physiques qui diffèrent par les proportions des trois phases en présence.

Par conséquent, un changement d'état est une suite d'états d'équilibre infiniment proches (x_1 variant continûment de 0 à 1) constituant une transformation isotherme et isobare : à tout moment il y a donc équilibre du système avec l'extérieur.

Propriété 1

Un **changement d'état** est une transformation réversible réelle[38].

E.3. Condition d'évolution d'un corps pur diphasé à T et P fixées

Nous supposons ici que l'équilibre entre phases n'est pas réalisé ; en d'autres termes, la température T et la pression P imposées sont telles que :

$$g_1(T,P) \neq g_2(T,P).$$

Nous supposons que le système est initialement dans un état diphasé caractérisé par le titre initial de la phase 1 : x_1^0[39].

Écrivons l'enthalpie libre du système diphasé, qui, rappelons-le est le bon potentiel thermodynamique puisque nous travaillons à T et P fixées :

$$G(T,P,m;x_1) = m[(g_1(T,P) - g_2(T,P))x_1 + g_2(T,P)].$$

37. Ceci permet de justifier l'intérêt du diagramme (P,V) qui, lui, permet de visualiser cette infinité d'états d'équilibre (pour l'équilibre liquide/vapeur, par exemple, c'est le palier de liquéfaction).

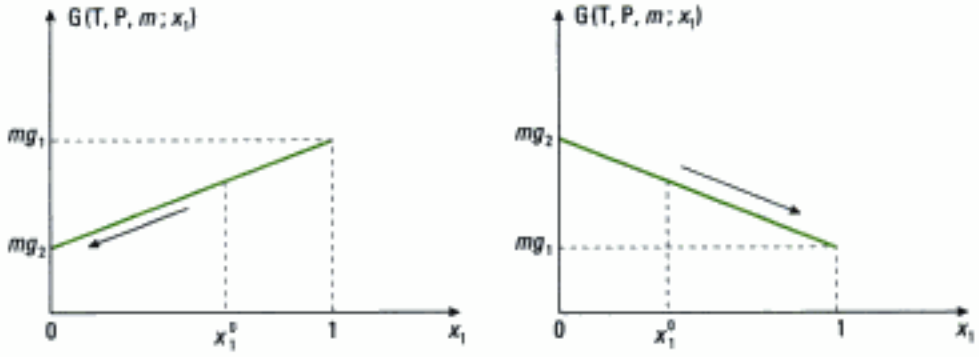
38. Rappelons qu'une **transformation réversible** est une transformation quasi-statique (suite d'états d'équilibre) au cours de laquelle le système est constamment en équilibre avec l'extérieur c'est-à-dire que $T = T^{ext}$, $P = P^{ext}$.

39. Évidemment, il ne s'agit pas de l'état d'équilibre naturel puisque la condition d'équilibre entre phases n'est pas remplie, et que néanmoins, nous supposons le système diphasé. Rappelons une fois encore que nous comparons toujours des états d'équilibre entre eux (*cf. Remarque*, § B.1.).

Copyrighted material

Traçons la courbe représentative des variations de $G(T,P,m;x_1)$ en fonction de x_1. Deux cas se présentent :

1) $g_1(T,P) > g_2(T,P)$ 2) $g_1(T,P) < g_2(T,P)$



Dans les deux cas, l'état d'équilibre correspond au minimum de $G(T,P,m;x_1)$ par rapport à la variable interne x_1.

Seule subsiste à l'équilibre thermodynamique la phase de plus faible enthalpie libre massique : si $g_1 > g_2$, $x_{1,éq} = 0$; si $g_1 < g_2$, $x_{1,éq} = 1$[40].

Propriété 2

À T et P fixées, lorsque la condition d'équilibre entre phases n'est pas remplie, le système diphasé **évolue dans le sens de la disparition de la phase de plus grande enthalpie libre massique** : l'état d'équilibre thermodynamique n'est pas un état d'équilibre entre phases.

E.4. Cas de l'équilibre liquide-vapeur

Nous allons illustrer notre propos sur l'exemple de l'équilibre liquide-vapeur.

Considérons un point de la courbe d'équilibre liquide-vapeur : $(T,\Pi(T))$ où $\Pi(T)$ désigne la pression de vapeur saturante à la température T[41].

Par définition de $\Pi(T)$, la condition d'équilibre entre phases est remplie :

$$g_\ell(T,\Pi(T)) = g_v(T,\Pi(T)).$$

À la même température T, faisons varier la pression de dP :

$$P = \Pi(T) + dP.$$

Nous pouvons effectuer un développement de Taylor de g_ℓ et g_v à l'ordre un, au voisinage du point d'équilibre $(T,\Pi(T))$:

$$\begin{cases} g_\ell(T,P) = g_\ell(T,\Pi(T)) + dg_\ell \\ g_v(T,P) = g_v(T,\Pi(T)) + dg_v \end{cases}$$

avec $\begin{cases} dg_\ell = -s_\ell\,dT + v_\ell\,dP = v_\ell\,dP \\ dg_v = -s_v\,dT + v_v\,dP = v_v\,dP \end{cases}$ puisque $g_\ell(T,P)$ et $g_v(T,P)$ sont des fonctions caractéristiques de l'unité de masse de chacune des deux phases.

En substituant et en tenant compte de la condition d'équilibre entre phases au point $(T,\Pi(T))$: $g_\ell(T,P) - g_v(T,P) = (v_\ell - v_v)\,dP = (v_\ell - v_v)(P - \Pi(T))$.

Comme le volume massique de la phase liquide est toujours inférieur à celui de la phase vapeur[42], on en déduit que $P - \Pi(T)$ est toujours du signe de $g_v(T,P) - g_\ell(T,P)$.

– Si $P > \Pi(T)$, l'évolution du système se fait dans le sens de la liquéfaction.
– Si $P < \Pi(T)$, l'évolution du système se fait dans le sens de la vaporisation.

40. L'équilibre ainsi obtenu correspond bien à un minimum du potentiel G par rapport à x_1 alors que $\left(\frac{\partial G}{\partial x_1}\right) \neq 0$. Rappelons que $dG = \left(\frac{\partial G}{\partial x_1}\right) dx_1 = 0$ à l'équilibre, ce qui implique $dx_1 = 0$: l'équilibre est obtenu lorsque x_1 a atteint l'une de ses valeurs extrêmes : 0 ou 1.

41. Rappelons que la pression de vapeur saturante $\Pi(T)$ désigne la pression d'équilibre entre les phases liquide et vapeur à la température T.

42. Un ordre de grandeur à retenir est le suivant : $v_v \approx 1\,000\,v_\ell$ dans les conditions ordinaires de température et de pression.

Copyright material

Il s'agit là d'un fait bien connu que nous venons de retrouver par un raisonnement purement thermodynamique.

Remarque

Essayons maintenant de comprendre pourquoi le séchage du linge est plus rapide lorsqu'il y a du vent. Tout d'abord, il nous faut être conscients du fait que nous ne sommes plus en présence d'un corps pur, mais d'un mélange d'air et de vapeur d'eau dans la phase vapeur.

Nous admettons ici que l'on peut assimiler ce mélange à un « mélange idéal de gaz parfaits », ce qui permet de transposer les résultats précédents à condition de substituer à la pression totale P la pression partielle en vapeur d'eau, P_{H_2O} [43].

43. Voir le cours de thermodynamique chimique.

Le vent permet d'évacuer la vapeur d'eau qui stagne au voisinage du linge, ce qui a pour effet de maintenir P_{H_2O} à une valeur faible, inférieure à la pression de vapeur saturante $\Pi(T)$. De ce fait, le vent rend le processus d'évaporation plus efficace. D'autre part, nous allons montrer que la pression de vapeur saturante $\Pi(T)$ est une fonction croissante de la température (*cf.* § E.6). Par temps chaud, $\Pi(T)$ est donc plus élevée, ce qui fait que le déséquilibre entre P_{H_2O} et $\Pi(T)$ est plus facile à maintenir.

Conclusion : le linge sèche mieux par temps chaud et venté [44] !

44. Le principe du sèche-cheveux est exactement le même.

E.5. Formule de Clapeyron

La notion d'enthalpie massique de changement d'état (encore appelée « chaleur latente de changement d'état ») a été introduite en première année ; par définition, elle vaut : $L_{1\to2}(T) \equiv h_2(T) - h_1(T)$ où $h_1(T)$ et $h_2(T)$ désignent les enthalpies massiques du corps pur dans chacune des phases 1 et 2 au point d'équilibre entre phases $(T, \Pi(T))$ [45].

45. $L_{1\to2}(T) = h_2(T) - h_1(T)$ ne dépend pas de la pression puisqu'on est à l'équilibre entre phases : la pression est alors fixée à la valeur $\Pi(T)$ par la température T.

De même, l'entropie massique de changement d'état vaut :

$$s_{1\to2}(T) = s_2(T) - s_1(T).$$

Elle est liée à l'enthalpie massique de changement d'état par la relation :

$$s_{1\to2}(T) = \frac{L_{1\to2}(T)}{T}$$ [46].

46. Cette relation traduit le fait qu'un changement d'état est une transformation isobare isotherme réversible.

Nous allons montrer ici que la forme de la courbe d'équilibre $\Pi(T)$ entre les phases 1 et 2 est liée à $L_{1\to2}(T)$: c'est l'objet de la formule de Clapeyron.

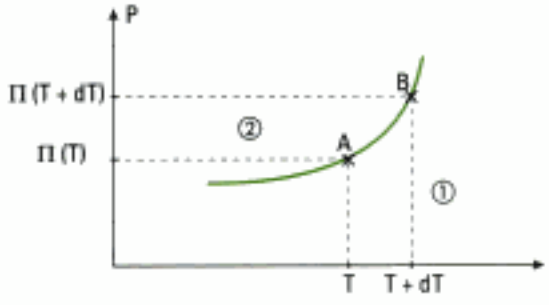
Plaçons-nous en un point A de coordonnées $(T, \Pi(T))$ de la courbe d'équilibre entre les phases 1 et 2 dans le diagramme (P,T). En ce point, il y a équilibre entre phases, donc :

$$g_1(T, \Pi(T)) = g_2(T, \Pi(T)).$$

Considérons un point B situé **sur la courbe d'équilibre**, au voisinage du point A : B a pour coordonnées $(T + dT, \Pi(T + dT))$.

B correspond également à un état d'équilibre entre phases ; par conséquent :

$$g_1(T + dT, \Pi(T + dT)) = g_2(T + dT, \Pi(T + dT)).$$



Copyrighted material

Développons les enthalpies libres massiques au point B à l'ordre un par rapport à l'accroissement dT :

$$\begin{cases} g_1(T+dT,\Pi(T+dT)) = g_1(T,\Pi(T)) + dT\left[\left(\frac{\partial g_1}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial g_1}{\partial P}\right)_T\left(\frac{d\Pi}{dT}\right)\right] \\ g_2(T+dT,\Pi(T+dT)) = g_2(T,\Pi(T)) + dT\left[\left(\frac{\partial g_2}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial g_2}{\partial P}\right)_T\left(\frac{d\Pi}{dT}\right)\right]. \end{cases}$$

L'équilibre entre phases dans les états A et B implique :

$$\left(\frac{\partial g_1}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial g_1}{\partial P}\right)_T\left(\frac{d\Pi}{dT}\right) = \left(\frac{\partial g_2}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial g_2}{\partial P}\right)_T\left(\frac{d\Pi}{dT}\right).$$

De plus, les identités thermodynamiques relatives à $g_1(T,P)$ et $g_2(T,P)$ nous donnent :

$$\left(\frac{\partial g_i}{\partial T}\right)_P = -s_i \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial g_i}{\partial P}\right)_T = v_i$$

où $i = 1$ ou 2, s_i et v_i désignant les entropies massiques et volumes massiques de chaque phase.

On en déduit :

$$-s_1 + v_1\frac{d\Pi}{dT} = -s_2 + v_2\frac{d\Pi}{dT},$$

ce qui nous donne la formule de Clapeyron.

Loi 3

Pour un corps qui a l'équilibre entre les phases 1 et 2, la formule de Clapeyron s'écrit :

$$\frac{d\Pi}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{L_{1\to 2}}{T(v_2 - v_1)}.$$

E.6. Conséquences sur le diagramme d'état (P,T)

· Signes des pentes des courbes d'équilibre

Puisque l'on a toujours les inégalités :

$$v_{vap} > v_{liq} \text{ et } v_{vap} > v_{sol}, \text{ ainsi que } s_{vap} > s_{liq} \text{ et } s_{vap} > s_{sol},$$

la phase vapeur étant une phase toujours moins ordonnée qu'une phase condensée, **les pentes des courbes d'équilibre solide-vapeur et liquide-vapeur sont toujours positives**.

D'autre part, une phase solide cristalline est toujours plus ordonnée qu'une phase liquide[47], donc $s_{liq} > s_{sol}$. En général, la phase solide est plus dense que la phase liquide, donc $v_{liq} > v_{sol}$, le plus souvent. On en déduit donc de même que **la pente de la courbe d'équilibre liquide-solide est elle aussi le plus souvent positive**.

Toutefois, cette loi n'est pas absolument générale : l'eau en est un contre-exemple célèbre. En effet, l'eau solide est moins dense que l'eau liquide (les glaçons flottent sur l'eau !). Par conséquent, la pente de la courbe d'équilibre liquide - solide est négative dans le cas de l'eau.

Enfin, notons que l'on a le plus souvent :

$$(v_v - v_\ell) \approx (v_v - v_s) \approx v_v \text{ et } |v_\ell - v_s| << v_v,$$

ce qui explique que la pente de la courbe d'équilibre liquide - solide est en générale beaucoup grande que celles des deux autres courbes d'équilibre entre phases.

47. Nous laissons de côté ici les phases vitreuses, qui sont des solides non cristallins en équilibre métastable. Mais s'agit-il de solides ? On a en effet observé une fragilisation des vitraux des cathédrales construites au Moyen-Âge du fait de « l'écoulement » du verre sous l'effet de la pesanteur … Tout dépend de l'échelle de temps que l'on considère !

Copyrighted material

• **Point critique**

Au point critique, les deux phases vapeur et liquide deviennent identiques ; par conséquent, au point critique : $s_{vap} = s_{liq}$ et $v_{vap} = v_{liq}$.

D'après la formule de Clapeyron, la pente $\frac{d\Pi}{dT}(T_C)$ de la courbe d'équilibre liquide - vapeur peut rester finie au point critique.

On peut se poser la question de savoir s'il existe pareillement un point critique sur les deux autres courbes d'équilibre.

La réponse est non, car s'il est envisageable que le volume massique du solide tende vers celui du liquide ou du gaz, il est en revanche impossible d'avoir les égalités $s_{vap} = s_{sol}$ et $s_{liq} = s_{sol}$: un solide cristallin est caractérisé par des propriétés de symétrie qui sont présentes ou absentes, mais ne peuvent en aucun cas apparaître graduellement.

Pour dire les choses autrement, la différence entre un liquide et un gaz est plutôt d'ordre **quantitatif** (densité) alors que la différence entre un liquide et un solide cristallin est essentiellement d'ordre **qualitatif** (symétrie).

Ainsi, comme $s_{liq} \neq s_{sol}$, la pente de la courbe d'équilibre liquide-solide, $\frac{d\Pi}{dT}$, serait infinie à une température pour laquelle les phases solide et liquide seraient d'égale densité.

48. Le point triple existe pour tous les corps sauf l'hélium.

• **Point triple**[48]

Comme $L_{1\to 2}$ est une enthalpie de changement de phase, il est clair qu'au point triple :

$$L_{sol\to vap}(T_T) = L_{sol\to liq}(T_T) + L_{liq\to vap}(T_T).$$

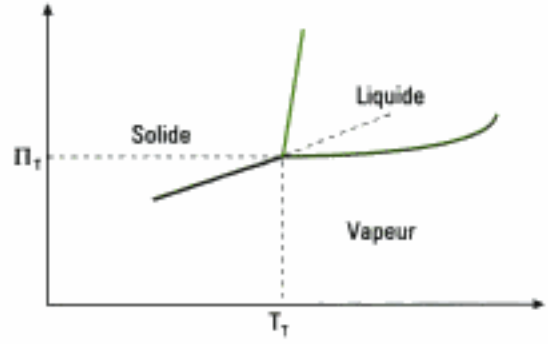
En écrivant la formule de Clapeyron pour chacune des trois courbes d'équilibre au point triple :

$$\begin{cases} L_{sol\to vap}(T_T) = T_T (v_v - v_s)\left(\frac{d\Pi}{dT}\right)_{sol\leftrightarrow vap} = T_T\, v_v \left(\frac{d\Pi}{dT}\right)_{sol\leftrightarrow vap} \\ L_{liq\to vap}(T_T) = T_T (v_v - v_\ell)\left(\frac{d\Pi}{dT}\right)_{liq\leftrightarrow vap} = T_T\, v_v \left(\frac{d\Pi}{dT}\right)_{liq\leftrightarrow vap} \\ L_{sol\to liq}(T_T) = T_T (v_\ell - v_s)\left(\frac{d\Pi}{dT}\right)_{sol\leftrightarrow liq} \end{cases}$$

en négligeant le volume massique des phases liquide et solide devant celui de la phase vapeur.

Puisque $L_{sol\to liq}(T_T) > 0$, $L_{sol\to vap}(T_T) > L_{liq\to vap}(T_T)$ et par conséquent, au point triple :

$$\left(\frac{d\Pi}{dT}\right)_{sol\leftrightarrow vap} > \left(\frac{d\Pi}{dT}\right)_{liq\leftrightarrow vap}$$



Copyrighted material

F. Notion de travail maximal récupérable

Nous avons délibérément privilégié dans notre approche la méthode thermodynamique de recherche de l'équilibre thermodynamique. Pour cette raison, nous n'avons considéré jusqu'alors que des transformations sans échange de travail (ou tout au moins sans échange de travail utile).

Nous allons maintenant montrer que les potentiels thermodynamiques définis précédemment permettent de quantifier le travail maximal que l'on peut extraire d'un système en évolution monotherme.

F.1. Travail maximal récupérable au cours d'une évolution monotherme

Nous supposons ici que le système considéré :

i) échange de la chaleur avec une seule source de chaleur (appelée thermostat) de température constante T_0 : l'évolution du système est monotherme ;

ii) échange le travail W avec l'extérieur.

Les seules évolutions possibles d'un état (i) vers un état (f) sont celles qui obéissent au second principe :

$$(i) \to (f) \text{ est possible si } \Delta S = S(f) - S(i) \geqslant \frac{Q}{T_0}.$$

Reformulons ce critère ; le premier principe nous donne :

$$U(f) - U(i) = Q + W.$$

Par conséquent : $[U(f) - T_0 S(f)] - [U(i) - T_0 S(i)] \leqslant W$.

Nous reconnaissons le potentiel thermodynamique $F^* = U - T_0 S$ et nous en déduisons que les seules évolutions monothermes possibles de (i) vers (f) sont telles que : $\Delta F^* = F^*(f) - F^*(i) \leqslant W$ [49].

49. On a égalité dans le cas d'une transformation réversible.

Nous supposons de plus que le système fournit effectivement du travail à l'extérieur : $W < 0$.

Introduisons le travail récupéré depuis l'extérieur : $W_{rec} = -W > 0$.

> Les seules évolutions monothermes possibles de (i) vers (f) doivent donc vérifier :
>
> $$W_{rec} \leqslant -\Delta F^* = F^*(i) - F^*(f).$$

Nous constatons que pour que le système puisse fournir du travail à l'extérieur, il faut que le potentiel thermodynamique F^* décroisse de (i) à (f) [50].

50. Il n'est pas interdit que F^* croisse au cours d'une évolution monotherme : il suffit pour cela de fournir du travail au système.

> Le **travail maximal récupérable** au cours d'une **évolution monotherme** vaut donc : $\mathbf{W_{rec}^{max} = -\Delta F^* = F^*(i) - F^*(f)}$.
> Cette borne supérieure n'est atteinte que pour une évolution réversible.

• Cas particulier d'une transformation monotherme

Nous rappelons qu'une **transformation** est une **évolution entre deux états d'équilibre thermodynamique**.

Lors d'une transformation monotherme, nous avons donc, outre les hypothèses faites ci-dessus : $T(i) = T_0$ et $T(f) = T_0$ [51].

51. Insistons sur le fait qu'une transformation monotherme n'est pas forcément isotherme : la température du système n'est *a priori* pas égale à T_0 entre les états (i) et (f), voire pas définie.

Alors, comme nous l'avons vu (*cf.* § C.3.) : $F^*(i) = F(i)$ et $F^*(f) = F(f)$.

Copyrighted material

Le **travail maximal récupérable** lors d'une **transformation monotherme** est donc donné par : $\mathbf{W_{réc}^{max} = -\Delta F = F(i) - F(f)}$ [52]
et ce maximum est atteint pour une transformation monotherme réversible, c'est-à-dire pour une transformation **isotherme**.

52. C'est d'ailleurs pourquoi F est appelée énergie « libre ».

F.2. Travail maximal utile récupérable au cours d'une évolution monotherme et monobare

Nous supposons maintenant que le système considéré :
i) échange de la chaleur avec une seule source de chaleur dont la température T_0 est constante : l'évolution du système est monotherme ;
ii) échange du travail avec un réservoir de volume dont la pression P_0 est constante : l'évolution du système est monobare.
iii) échange un travail W_u avec l'extérieur sous une autre forme : ce travail est qualifié d'« utile ».

Comme précédemment, les seules évolutions possibles d'un état (i) vers un état (f) sont celles qui vérifient l'inégalité de Clausius :

$$(i) \to (f) \text{ est possible si } \Delta S = S(f) - S(i) \geqslant \frac{Q}{T_0}.$$

Reformulons ce critère ; le premier principe nous donne :
$U(f) - U(i) = Q + W^{ext}$, où $W^{ext} = -P_0[V(f) - V(i)] + W_u$ désigne le travail total échangé par le système avec l'extérieur. Par conséquent :

$$[U(f) - T_0S(f) + P_0V(f)] - [U(i) - T_0S(i) + P_0V(i)] \leqslant W_u.$$

Nous reconnaissons le potentiel thermodynamique $G^* = U - T_0S + P_0V$ et nous en déduisons que les seules évolutions monothermes et monobares possibles de (i) vers (f) sont telles que : $\Delta G^* = G^*(f) - G^*(i) \leqslant W_u$.
Nous supposons de plus que le système fournit effectivement du travail utile à l'extérieur : $W_u < 0$.
Introduisons le travail utile récupéré depuis l'extérieur : $W_{u,réc} = -W_u > 0$.

Les seules évolutions monothermes et monobares possibles de (i) vers (f) doivent donc vérifier : $W_{u,réc} \leqslant -\Delta G^* = G^*(i) - G^*(f)$.

Pour que le système puisse fournir du travail utile à l'extérieur, il est nécessaire que le potentiel thermodynamique G^* décroisse de (i) à (f) [53].

53. Il n'est pas interdit que G^* croisse au cours d'une évolution monotherme et monobare : il suffit pour cela de fournir du travail utile au système.

Le **travail utile maximal récupérable** au cours d'une **évolution monotherme et monobare** vaut : $\mathbf{W_{u,réc}^{max} = -\Delta G^* = G^*(i) - G^*(f)}$.
Cette borne supérieure n'est atteinte que pour une évolution réversible.

• **Cas particulier d'une transformation monotherme et monobare** [54]

Une transformation étant une évolution entre deux états d'équilibre thermodynamique, nous avons donc, outre les hypothèses faites ci-dessus :

$$T(i) = T_0,\ P(i) = P_0,\ T(f) = T_0 \text{ et } P(f) = P_0.$$

Alors, comme nous l'avons vu (D.3.) : $G^*(i) = G(i)$ et $G^*(f) = G(f)$.

54. Nous supposons bien sûr ici que la pression du système est définie sans ambiguïté à l'équilibre thermodynamique (*cf.* § D.4).

Le **travail utile maximal récupérable** lors d'une **transformation monotherme et monobare** est donc donné par :

$$\mathbf{W_{u,réc}^{max} = -\Delta G = G(i) - G(f)} \quad [55]$$

et ce maximum est atteint pour une transformation monotherme et monobare réversible, c'est-à-dire pour une **transformation isotherme et isobare**.

55. C'est d'ailleurs pourquoi G est appelée enthalpie « libre ».

Copyrighted material

L'essentiel

✓ Recherche de l'équilibre thermodynamique

- Un **paramètre de contrôle** est une variable d'état ou une fonction d'état du système ou de son environnement dont la valeur est **fixée** au cours de l'évolution étudiée.
- Une **variable interne** est une variable d'état ou une fonction d'état non fixée et **libre de s'ajuster** pour permettre au système d'atteindre l'équilibre thermodynamique.
- Pour trouver la condition d'équilibre thermodynamique d'un système, il faut répondre aux trois questions suivantes :

 1) Quels sont **les paramètres de contrôle** du système ?

 2) Quel est **le potentiel thermodynamique** qu'il faut rendre **extrémal** pour trouver l'état d'équilibre thermodynamique ?

 3) Quelles sont **les variables internes indépendantes** par rapport auxquelles il faut **minimiser** (ou maximiser pour les systèmes isolés) **le potentiel thermodynamique** ?

 Pour répondre à cette dernière question, le plus simple est souvent d'écrire la différentielle du potentiel thermodynamique et de voir apparaître « naturellement » les variables internes appropriées.

✓ Trois cas à connaître

- **Système isolé**
 - paramètres de contrôle : U, V ;
 - potentiel thermodynamique : S ;
 - critère d'évolution : (i) $\rightarrow$ (f) possible si $\Delta S \geqslant 0$;
 - condition nécessaire d'équilibre : $dS = 0$.

- **Contact avec un thermostat de température T_0 sans travail échangé**
 - paramètres de contrôle : T_0 (ou éventuellement T), V ;
 - potentiel thermodynamique : $F^* = U - T_0S$ (ou éventuellement $F = U - TS$).
 - critère d'évolution : (i) $\rightarrow$ (f) possible si $\Delta F^* \leqslant 0$ (ou éventuellement $\Delta F \leqslant 0$) ;
 - condition nécessaire d'équilibre : $dF^* = 0$ (ou éventuellement $dF = 0$).

- **Contact avec un thermostat de température T_0 et un réservoir de volume de pression P_0 sans travail utile échangé**
 - paramètres de contrôle : T_0 et P_0 (ou éventuellement T et P) ;
 - potentiel thermodynamique : $G^* = U - T_0S + P_0V$ (ou éventuellement $G = U - TS + PV$) ;
 - critère d'évolution : (i) $\rightarrow$ (f) possible si $\Delta G^* \leqslant 0$ (ou éventuellement $\Delta G \leqslant 0$) ;
 - condition nécessaire d'équilibre : $dG^* = 0$ (ou éventuellement $dG = 0$).

✓ Équilibre entre phases d'un corps pur

- La **condition d'équilibre** d'un corps pur sous deux phases est donnée par l'égalité des enthalpies libres massiques des deux phases pures :

$$g_1(T,P) = g_2(T,P).$$

Copyrighted material

• La **courbe d'équilibre** est donnée par la formule de Clapeyron :

$$\frac{d\Pi}{dt} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{L_{1\to 2}}{T(v_2 - v_1)}.$$

✓ **Travail maximal récupérable**

• **Au cours d'une évolution monotherme :**

$$W_{réc}^{max} = -\Delta F^* \text{ (ou éventuellement } W_{réc}^{max} = -\Delta F).$$

• **Au cours d'une évolution monotherme et monobare :**

$$W_{u,réc}^{max} = -\Delta G^* \text{ (ou éventuellement } W_{u,réc}^{max} = -\Delta G).$$

Mise en œuvre

Méthode n°1

Comment déterminer le potentiel thermodynamique adapté ?

On considère un système dont on cherche à déterminer le potentiel thermodynamique.

→ Savoir faire

❶ Déterminer les paramètres de contrôle du système.

❷ Dans un cas étudié en cours, prendre le potentiel adéquat.

Dans un cas non étudié en cours, mettre en évidence une fonction strictement monotone au cours d'une évolution en écrivant les deux principes de la thermodynamique.

Méthode n°2

Quelles variables internes indépendantes choisir pour minimiser le potentiel thermodynamique ?

On considère un système dont on connaît le potentiel thermodynamique.

→ Savoir faire

❶ Écrire la différentielle du potentiel thermodynamique adapté au problème.

❷ Éliminer les variables non indépendantes.

→ Application 1

Équilibre d'une bulle de savon : loi de Laplace

On considère une bulle de savon sphérique, de rayon R variable, en équilibre thermodynamique dans l'atmosphère à la température T_0 et à la pression P_0.

On suppose que pour faire varier réversiblement la surface de la membrane de dA, il faut lui fournir le travail σdA, où σ est le coefficient de tension superficielle de la membrane.

On note P_i, T_i et S_i la pression, la température et l'entropie de l'air contenu dans la bulle ; on note T_m et S_m la température et l'entropie de la membrane savonneuse.

Copyrighted material

1) Quels sont les paramètres de contrôle (ou paramètres extérieurs) du système {air intérieur à la bulle + membrane} ? Quels paramètres intérieurs indépendants choisir ? Quelle est la condition d'équilibre thermodynamique du système ?

2) Montrer que les conditions d'équilibre thermodynamique de la bulle s'écrivent :

$$T_i = T_m = T_0 \quad \text{et} \quad P_i = P_0 + \frac{2\sigma}{R} \quad \text{(loi de Laplace).}$$

Solution

1) • On applique la méthode n° 1 :

❶ Les paramètres de contrôle sont T_0 et P_0.

❷ Le potentiel thermodynamique qu'il faut minimiser est donc :

$$G^* = (U_i + U_m) - T_0 (S_i + S_m) + P_0 V .$$

Nous avons utilisé le caractère extensif de l'énergie interne et de l'entropie.

⚠ On néglige le volume de la membrane.

• On applique la méthode n° 2 :

❶ Écrivons la différentielle de G^* :

$$dG^* = dU_i + dU_m - T_0\, dS_i - T_0\, dS_m + P_0\, dV .$$

Or les identités thermodynamiques relatives à U_i et U_m s'écrivent respectivement :

$$dU_i = T_i\, dS_i - P_i\, dV \quad \text{et} \quad dU_m = T_m\, dS_m + \sigma\, dA .$$

Cf. exercice 2 du chapitre 1.

Donc :

$$dG^* = (T_i - T_0)\, dS_i + (T_m - T_0)\, dS_m - (P_i - P_0)\, dV + \sigma\, dA .$$

❷ On pourrait donc penser qu'il y a quatre variables internes indépendantes. En réalité, il est évident que l'aire $A = 4\pi R^2$ et le volume $V = \frac{4\pi}{3} R^3$ de la bulle ne sont pas des variables indépendantes.

En utilisant plutôt comme variable le rayon R de la bulle, il vient :

$$\boxed{dG^* = (T_i - T_0)\, dS_i + (T_m - T_0)\, dS_m - 4\pi R\, [(P_i - P_0) R - 2\sigma]\, dR} .$$

Conclusion : Les variables internes indépendantes sont l'entropie de l'intérieur de la bulle, l'entropie de la membrane et le rayon de la bulle.

La condition d'équilibre est donc : $\begin{cases} \left(\dfrac{\partial G^*}{\partial S_i}\right)_{S_m, R} = 0 \\ \left(\dfrac{\partial G^*}{\partial S_m}\right)_{S_i, R} = 0 \\ \left(\dfrac{\partial G^*}{\partial R}\right)_{S_i, S_m} = 0 \end{cases}$.

2) Il est dès lors évident qu'à l'équilibre :

$$\boxed{\begin{cases} T_i = T_0 \\ T_m = T_0 \\ P_i = P_0 + \dfrac{2\sigma}{R} \end{cases}}$$

Si le rayon de courbure de la bulle devient très grand, l'interface est quasi plane et alors on retrouve la condition habituelle d'équilibre mécanique : $P_i = P_0$.

Copyright

→ Application 2

Équilibre d'une goutte de liquide avec sa vapeur

On étudie l'équilibre d'une petite goutte de liquide avec sa vapeur, celle-ci étant maintenue à température et pression constantes, T_0 et P_0. La pression à l'intérieur de la goutte vaut $P_i = P_0 + \frac{2\sigma}{r}$, σ étant la tension superficielle et r le rayon de la goutte (*cf.* application 1).

On cherche à trouver la condition d'équilibre thermodynamique du système {goutte + vapeur}.

Pour cela, on commence par calculer le potentiel thermodynamique $G^* = U - T_0 S + P_0 V$ du système global.

1) Montrer, en précisant l'hypothèse faite, que la contribution de la goutte liquide vaut approximativement :

$$G^*_{liq} = m_{liq}\, g_{liq}(T_0, P_0)$$

où $g_{liq}(T_0, P_0)$ est l'enthalpie libre massique du liquide à T_0 et P_0.

2) On suppose que la contribution de l'interface s'écrit : $G^*_{surf} = 4\pi r^2 \sigma(T_0)$.

Calculer la fonction $G^*(T_0, P_0 ; r)$ du système complet en fonction de m, masse totale du système, r, ρ_{liq}, masse volumique du liquide, g_{vap} et g_{liq}.

Quelle est la condition d'équilibre thermodynamique du système ? Examiner et interpréter le cas où r est grand.

Solution

1) La fonction G^* est extensive, l'énergie interne et l'entropie étant extensives. Pour le système complet, on a donc :

$$G^* = G^*_{liq} + G^*_{vap} + G^*_{surf}.$$

On s'intéresse dans un premier temps à la contribution de la goutte de liquide G^*_{liq}. Par définition de G^* :

$$G^*_{liq} = U_{liq} - T_0 S_{liq} + P_0 V = m_{liq}(u_{liq} - T_0 s_{liq} + P_0 v_{liq})$$

où nous avons introduit les grandeurs massiques u_{liq}, s_{liq} et v_{liq}.

Les deux premiers termes de la parenthèse ne sont rien d'autre que l'énergie libre massique du liquide (sans «étoile»), puisque la température du liquide est égale à T_0 : $f_{liq}(T_0, v_{liq}) = u_{liq} - T_0 s_{liq}$.

Par conséquent :

$$G^*_{liq} = m_{liq}(f_{liq}(T_0, v_{liq}) + P_0 v_{liq}).$$

Mais il ne faut pas perdre de vue que le volume massique du liquide est évalué pour la température T_0 et la pression P_{liq} du liquide qui n'est pas égale à P_0. C'est en fait le caractère quasi **incompressible** de la phase liquide qui nous permet d'affirmer que $v_{liq}(T_0, P_i) \approx v_{liq}(T_0, P_0)$.

⚠ L'approximation consiste donc à négliger l'influence de la pression sur le comportement du fluide. Elle ne consiste pas du tout à supposer $P_i = P_0$!

Dans ces conditions :

$$f_{liq}(T_0, v_{liq}(T_0, P_i)) + P_0 v_{liq}(T_0, P_i) \approx f_{liq}(T_0, v_{liq}(T_0, P_0)) + P_0 v_{liq}(T_0, P_0) = g_{liq}(T_0, P_0).$$

Conclusion : Si l'on suppose le liquide incompressible :

$$\boxed{G^*_{liq} \approx m_{liq}\, g_{liq}(T_0, P_0)}.$$

2) 💡 Dans cette question, on utilise les méthodes 1 et 2 sans redétailler.

Les paramètres de contrôle du système complet étant T_0 et P_0, et **la pression n'étant pas uniforme à l'équilibre** à cause de la tension superficielle, le potentiel thermodynamique est G^* (et non pas G).

Copyrighted material

Nous venons de calculer la contribution du liquide. Pour l'interface, l'énoncé nous donne :

$$G^*_{surf} = 4\pi r^2 \sigma(T_0).$$

Pour la vapeur, nous pouvons écrire sans aucune approximation :

$$G^*_{vap} = m_{vap}\, g_{vap}(T_0, P_0)$$

puisque la pression de la vapeur est bien P_0.

Au total, nous avons donc :

$$G^*(T_0, P_0 ; r) = m_{liq}\, g_{liq}(T_0, P_0) + m_{vap}\, g_{vap}(T_0, P_0) + 4\pi r^2 \sigma(T_0).$$

Mais :

$$m_{liq} = \rho_{liq} \frac{4}{3}\pi r^3 \text{ et } m_{vap} = m - m_{liq} = m - \rho_{liq} \frac{4}{3}\pi r^3.$$

D'où le résultat :

$$\boxed{G^*(T_0, P_0 ; r) = m\, g_{vap}(T_0, P_0) + [g_{liq}(T_0, P_0) - g_{vap}(T_0, P_0)]\, \rho_{liq} \frac{4}{3}\pi r^3 + 4\pi r^2 \sigma(T_0)}$$

Conclusion :

La seule variable interne susceptible de fluctuer pour donner l'équilibre est donc r. La condition d'équilibre est donc :

$$\left(\frac{\partial G^*}{\partial r}\right)_{T_0, P_0} = 0 = [g_{liq}(T_0, P_0) - g_{vap}(T_0, P_0)]\, \rho_{liq}\, 4\pi r^2 + 8\pi r \sigma(T_0),$$

soit finalement :

$$\boxed{g_{vap}(T_0, P_0) - g_{liq}(T_0, P_0) = \frac{2\sigma(T_0)}{\rho_{liq} r}}$$

Si l'interface est plane, le rayon de courbure est infini, et on retrouve la condition d'équilibre entre phases vue en cours :

$$g_{vap}(T_0, P_0) = g_{liq}(T_0, P_0).$$

→ Application 3

Nucléation dans un gaz sous-refroidi

On suppose que l'on est en présence d'une vapeur « sous-refroidie » qui « devrait donc normalement être dans l'état liquide » aux température et pression T_0 et P_0.

On étudie, dans cet exercice, la possibilité qu'une goutte de liquide (le « germe ») se développe et croisse jusqu'à provoquer la liquéfaction complète du gaz.

Les notations et données sont les mêmes qu'à l'application 2.

1) Quelle inégalité $g_{liq}(T_0, P_0)$ et $g_{vap}(T_0, P_0)$ doivent-elles vérifier ?

2) On suppose qu'une petite goutte de rayon r est apparue au sein de la vapeur.

En utilisant les résultats de la question 2 de l'application 2, représenter les variations de :

$$\Delta G^*(r) = G^*(T_0, P_0 ; r) - G^*(T_0, P_0 ; 0)$$

en fonction de r.

Comment se fait-il que l'état sous-refroidi puisse exister ? Comment est-il possible d'en sortir ?

Solution

1) Puisque la vapeur est sous-refroidie, le système est dans un état métastable, qui n'est pas le plus stable thermodynamiquement.

L'état le plus stable est ici l'état liquide, c'est-à-dire que :

$$\boxed{g_{liq}(T_0, P_0) < g_{vap}(T_0, P_0)}.$$

Copyright

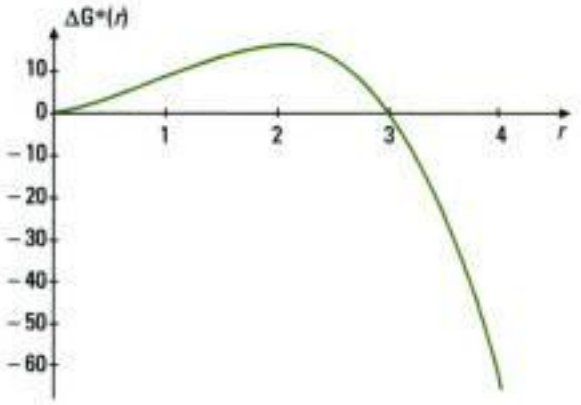
2) Il suffit d'utiliser le résultat de la question 2 de l'application précédente :

$$\begin{cases} G^*(T_0,P_0;r) = m\,g_{vap}(T_0,P_0) + [g_{liq}(T_0,P_0) - g_{vap}(T_0,P_0)]\,\rho_{liq}\,\dfrac{4}{3}\pi r^3 + 4\pi r^2\,\sigma(T_0) \\ G^*(T_0,P_0;0) = m\,g_{vap}(T_0,P_0) \end{cases}$$

ce qui donne :

$$\Delta G^*(T_0,P_0;r) = [g_{liq}(T_0,P_0) - g_{vap}(T_0,P_0)]\,\rho_{liq}\,\frac{4}{3}\pi r^3 + 4\pi r^2\,\sigma(T_0)$$

La courbe représentant les variations de ΔG^* est tracée ci-dessous.



Nous avons adopté les valeurs : $\sigma(T_0) = 1$ et $[g_{liq}(T_0,P_0) - g_{vap}(T_0,P_0)]\rho_{liq} = -1$.

L'état sous-refroidi correspond à $r = 0$: il est associé à un **minimum local** de ΔG^*. C'est donc un état d'équilibre **métastable**.

L'état correspondant à une annulation de la dérivée de ΔG^* par rapport à r est en fait un état **instable** puisqu'il lui est associé un **maximum** de ΔG^* et non un minimum : la condition d'équilibre obtenue à l'exercice précédent est donc sans intérêt.

L'état **le plus stable** est celui qui donne un **minimum absolu** de ΔG^*, c'est-à-dire $r = r_{max}$: le liquide occupe tout l'espace disponible dans le récipient.

• L'état sous-refroidi ne peut exister que si ΔG^* présente un minimum local en $r = 0$: cela n'est possible que si ΔG^* présente un maximum. Ce maximum n'existe que si le coefficient de tension superficielle $\sigma(T_0)$ n'est pas nul ; en d'autres termes, la « barrière » de potentiel présentée par ΔG^* traduit le fait que la création d'une interface coûte une certaine énergie. Ce sont donc les phénomènes de surface qui rendent possibles les retards aux changements d'état.

• Pour sortir de l'état sous-refroidi, il faut perturber le système suffisamment pour qu'il puisse « sauter » la barrière de potentiel. Soit on choque le récipient, ce qui revient à communiquer au système une fluctuation d'énergie suffisante ; soit on abaisse la barrière de potentiel en diminuant le coefficient de tension superficielle $\sigma(T_0)$, ce qui est en général le cas si des impuretés sont présentes : la goutte va alors « germer » autour d'une impureté puis croître, la tension superficielle étant abaissée du fait de la présence de l'impureté.

Conclusion :

Pour observer un retard à la transition, il faut que le système soit extrêmement pur et bien isolé mécaniquement pour éviter tout choc.

Copyrighted material

Exercices

Niveau 2

Ex.1 Condition d'équilibre liquide-vapeur d'un corps pur à T et V constants

Soit une masse m de corps pur enfermée dans une enceinte de volume V fixé. Ce système est maintenu à température constante T par contact avec un thermostat.

Le corps pur est supposé diphasé, ses deux phases, liquide et vapeur, étant en équilibre. On note x la fraction massique de corps pur en phase vapeur.

1) Quels sont les paramètres de contrôle du système constitué par le contenu de l'enceinte ? Quelle est la condition d'équilibre thermodynamique du système ?

2) Montrer que la condition d'équilibre entre phases est encore l'égalité des enthalpies libres massiques du corps pur dans chaque phase.

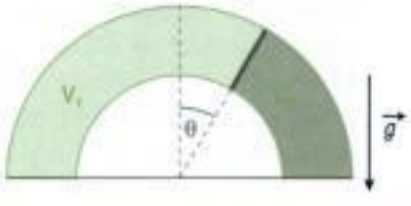
Ex.2 Bifurcation dans un système thermomécanique

Un piston de masse m sépare une enceinte « torique » de rayon moyen L en deux compartiments de volumes respectifs :

$$V_1 = V_0\left(1+\frac{2\theta}{\pi}\right) \text{ et } V_2 = V_0\left(1-\frac{2\theta}{\pi}\right).$$

Chaque compartiment contient une mole d'un gaz supposé parfait. L'ensemble est maintenu à température constante T. Le centre de masse du piston se déplace dans le plan de la figure. L'ensemble est plongé dans le champ de pesanteur supposé uniforme.

On étudie les positions d'équilibre du piston et leur stabilité, en fonction de la température T.



1) Calculer l'énergie libre $F(T;\theta)$ du système (on ne cherchera pas à expliciter la dépendance exacte de F avec T). En déduire le potentiel thermodynamique F' du système {gaz + piston} adapté au problème.

2) Prévoir sans calcul la stabilité ou l'instabilité de la position $\theta = 0$ à température nulle ou infinie.

3) Étudier les variations du potentiel thermodynamique F' en fonction de θ, à T fixée, et donner la (ou les) position(s) d'équilibre du piston.

Montrer que le comportement de ce système présente une température critique $T_C = \frac{\pi^2 mgL}{8R}$.

Commenter.

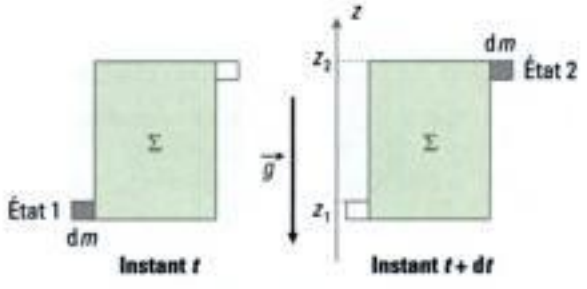
Ex.3 Exergie pour un système ouvert

On considère un système ouvert (Σ) qui est le siège d'un écoulement stationnaire : entre les instants t et $t+dt$, une masse dm pénètre dans (Σ) dans l'état 1.

Le fluide entrant dans cet état 1 est caractérisé par une vitesse d'écoulement c_1, une altitude z_1, une pression P_1, une température T_1, un volume massique v_1, une énergie interne massique u_1, une enthalpie massique h_1 et une entropie massique s_1.

Entre les mêmes instants, une même masse dm sort de (Σ) dans l'état 2 décrit par $c_2, z_2, P_2, T_2, v_2, u_2, h_2, s_2$.

L'ensemble est plongé dans le champ de pesanteur supposé uniforme.



Au cours de cette évolution, le fluide contenu dans (Σ) échange avec l'extérieur un travail « utile » $\delta W_{utile} = w\,dm$ en plus du travail des forces de pression ; il échange aussi une quantité de chaleur $\delta Q = q\,dm$ avec l'extérieur assimilé à un thermostat de température T_0.

1) Par application du premier et du second principes à un système soigneusement défini, montrer que :

$$\left(h_2+\frac{c_2^2}{2}+gz_2\right)-\left(h_1+\frac{c_1^2}{2}+gz_1\right) = w+q$$

et que : $$s_2 - s_1 \geqslant \frac{q}{T_0}.$$

2) Quel est le travail maximal récupérable par unité de masse de fluide depuis l'extérieur ? Le débit massique valant D, donner la puissance maximale récupérable.

Ces deux grandeurs s'expriment en fonction du potentiel thermodynamique « exergie » dont l'expression pour l'unité de masse est :

$$a = h - T_0 s + \frac{c^2}{2} + gz.$$

3) *Application 1*

Une industrie rejette dans l'atmosphère (P_0 = 1 bar, T_0 = 300 K) de l'air chaud dans l'état (P_1 = 12 bar, T_1 = 1 000 K) avec un débit massique D = 10 kg·s^{-1}.

On assimile l'air à un gaz parfait de masse molaire M = 29 g·mol^{-1} et de coefficient γ = 1,40.

On veut utiliser ce flux d'air chaud pour produire du travail et entraîner des machines en régime permanent.

Copyrighted material

On néglige ici les variations d'énergie cinétique et potentielle de pesanteur.

Calculer littéralement et numériquement la puissance maximale que l'on peut récupérer ainsi.

4) *Application 2*

Le système (Σ) contient une turbine entraînée par un écoulement d'eau liquide. La température et la pression valent respectivement T_0 et P_0 à l'entrée et à la sortie. L'écoulement étant ici incompressible et les sections d'entrée et de sortie étant supposées égales, les vitesses d'écoulement c_1 et c_2 sont égales. La dénivellation entre l'entrée et la sortie est 20 m.

Calculer littéralement et numériquement la puissance maximale fournie à la turbine.
(On donne $g = 9{,}8\ \mathrm{m \cdot s^{-2}}$ et $D = 10\ \mathrm{kg \cdot s^{-1}}$.)

Ex.4 Théorie de Landau de la transition para-ferromagnétique[1] Exposants critiques

On considère un milieu magnétique plongé dans un champ extérieur $\vec{B}_{ext}$ uniforme et constant, aimanté uniformément. On étudie son comportement pour des températures voisines de la température de Curie.

Lev Davidovitch Landau (1908-1968, prix Nobel 1962) a postulé que l'énergie libre de l'unité de volume pouvait s'écrire comme un développement en puissances de l'aimantation M au voisinage de la température critique T_C :

$$f(T,M) = f_0(T) + \frac{1}{2}a(T - T_C)M^2 + \frac{1}{4}bM^4$$

a et b étant deux constantes positives[2].

1 En fait, la théorie de Landau a une portée bien plus générale, et concerne toutes les transitions pour lesquelles on peut définir un « paramètre d'ordre », c'est-à-dire une variable thermodynamique permettant de caractériser le « degré de symétrie ou d'ordre » du système dans chaque phase, et de les distinguer. Pour nous, l'aimantation spontanée est nulle dans l'état désordonné (paramagnétique), non nulle dans l'état ordonné (ferromagnétique).

2 Deux états d'aimantations opposées étant équivalents, ce développement ne présente aucune puissance impaire de M.

1) On se place à champ extérieur nul.

a) Tracer l'allure des variations de f en fonction de M pour $T < T_C$ et pour $T > T_C$.

En déduire l'aimantation spontanée $M_s(T, B_{ext} = 0)$ pour $T > T_C$ et pour $T < T_C$. Que peut-on dire ?

b) On définit l'exposant critique β par :

$$M_s(T \to T_C^-) \propto \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{\beta}.$$

Que vaut β dans la théorie de Landau ?

c) Écrire l'identité thermodynamique relative à la fonction caractéristique $f(T,M)$.

En déduire l'entropie volumique à champ extérieur nul, au-dessus de T_C et en dessous de T_C. Commenter.

d) Soit C_0 la capacité thermique volumique à champ extérieur constant, définie pour $B_{ext} = 0$. Montrer que cette grandeur subit une discontinuité finie (que l'on évaluera) à la transition para-ferromagnétique.

2) On applique le champ $\vec{B}_{ext}$. On admet que le travail élémentaire qu'il faut fournir à l'unité de volume de matériau pour faire varier l'aimantation de $\vec{dM}$ dans le champ extérieur $\vec{B}_{ext}$ est donné par :

$$w_{mag} = \vec{B}_{ext} \cdot \vec{dM} = B_{ext}\,dM.$$

a) Quel est maintenant le potentiel thermodynamique adapté ? Donner l'équation liant M, B_{ext} et T à l'équilibre thermodynamique.

b) Pour $T = T_C$, trouver l'exposant critique δ défini par $M(T_C, B_{ext}) \propto B_{ext}^{\delta}$.

c) Pour $T \to T_C^+$ et $B_{ext} \to 0$, montrer que :

$$\left(\frac{\partial M}{\partial B_{ext}}\right)_{T, B_{ext} \to 0} \approx \frac{M}{B_{ext}} \propto (T - T_C)^{\gamma}$$

où l'exposant critique γ est à déterminer.

Reconnaître ce coefficient de réponse.

d) Pour $T \to T_C^-$ et $B_{ext} \to 0$, montrer que :

$$\left(\frac{\partial M}{\partial B_{ext}}\right)_{T, B_{ext} \to 0} \propto (T_C - T)^{\gamma'}$$

où l'exposant critique γ' est à déterminer.

Niveau 3

Ex.5 Diagramme d'état de ^{3}He au voisinage de 0 K

On donne les informations suivantes, qui sont pour une part des hypothèses, pour l'autre des données expérimentales.

(a) Entre 10^{-5} K et 1 K, la capacité thermique du liquide est très supérieure à celle du solide.

Entre 0 K et 10^{-5} K, la capacité thermique du solide n'est en revanche pas négligeable.

(b) En dessous de 1 K, la capacité thermique massique du liquide est proportionnelle à T :

$$C_\ell = \gamma T.$$

(c) Les coefficients de dilatation des deux phases sont négligeables. On donne la différence des volumes massiques des deux phases $v_\ell - v_s = 0{,}7\ \mathrm{L \cdot kg^{-1}}$.

(d) À $T_0 = 0{,}4$ K, la pression d'équilibre entre phases $\Pi(T_0)$ vaut 30,4 bar et $\left(\frac{d\Pi}{dT}\right)(T_0) = 0$.

À 0,8 K, Π vaut 35,5 bar.

Copyrighted material

1) Déduire du renseignement (c) que les entropies massiques des deux phases sont indépendantes de la pression.

2) Donner l'expression des entropies massiques des deux phases en fonction de la température.

3) En déduire l'équation de la courbe d'équilibre liquide-solide $\Pi(T)$ entre 10^{-5} K et 1 K.

Que peut-on dire de la chaleur latente de fusion en dessous de 0,4 K ?

4) Que doit vérifier la chaleur latente de fusion à 0 K ?

Calculer la pression d'équilibre liquide-solide de l'hélium 3 à 0 K.

En déduire l'allure de la courbe d'équilibre liquide-solide de l'hélium 3 entre 0 K et 1 K.

5) Donner un ordre de grandeur de la capacité thermique du solide en dessous de 10^{-5} K. Commenter le résultat en lien avec le renseignement (a).

Ex.6 Transition liquide-gaz pour un fluide de Van der Waals (I)

On considère un fluide monophasé dont l'équation d'état, dite de Van der Waals, s'écrit pour n moles :

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - bn) = nRT .$$

1) Donner le sens physique des termes correctifs à l'équation d'état des gaz parfaits.

Représenter l'allure des isothermes en coordonnées (P,V) aux très grandes et aux très faibles pressions.

2) On s'intéresse maintenant au domaine de pressions « intermédiaires ».

a) Montrer que la condition d'annulation de la pente d'une isotherme $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ s'écrit :

$$V^{\frac{3}{2}} = (V - nb)\left(\frac{2na}{RT}\right)^{\frac{1}{2}} .$$

b) En déduire graphiquement et qualitativement l'existence d'une température critique T_C (que l'on ne cherche pas pour le moment à calculer) au-dessus de laquelle la pente d'une isotherme $T > T_C$ ne s'annule pas. Que peut-on dire de l'isotherme critique $T = T_C$?

Représenter l'allure de trois isothermes :

$$T > T_C, \quad T = T_C \quad \text{et} \quad T < T_C .$$

c) Montrer que : $T_C = \frac{8a}{27Rb}$.

Calculer également V_C, volume critique du fluide et P_C, sa pression critique.

Vérifier que : $\alpha = \frac{P_C V_C}{nRT_C} = 0{,}375$.

d) On donne un tableau de valeurs expérimentales pour quelques fluides :

Fluide	T_C (K)	v_C ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	P_C (bar)	α	a (U.S.I)	b (U.S.I)
He	5,2	57,8	2,29			
Ne	44,4	41,7	27,2			
H_2	33,1	65,0	13,0			
N_2	126,1	90,1	33,9			
O_2	154,4	74,4	50,3			
CH_4	191,1	98,8	46,4			

Calculer les valeurs numériques manquantes.

L'équation de Van der Waals rend-elle bien compte du comportement de ces différents fluides ? Quels sont ceux qui se rapprochent le plus du modèle du gaz parfait ? (On justifiera numériquement la réponse.)

3) On rappelle qu'un fluide monophasé ne peut être dans un état d'équilibre thermodynamique stable que si sa compressibilité isotherme $\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ est positive.

Montrer que pour $T < T_C$, le fluide monophasé est instable thermodynamiquement dans un intervalle de volumes que l'on précisera sur le tracé de l'isotherme.

Peut-on en déduire qualitativement l'existence d'un palier de liquéfaction dans ce domaine ?

Peut-on mettre en évidence les zones où peuvent se produire des « retards aux changements de phase » (existence éventuelle d'états « métastables ») ?

Ex.7 Transition liquide-gaz pour un fluide de Van der Waals (II)

On considère n moles d'un fluide de Van der Waals monophasé dont l'énergie libre s'écrit :

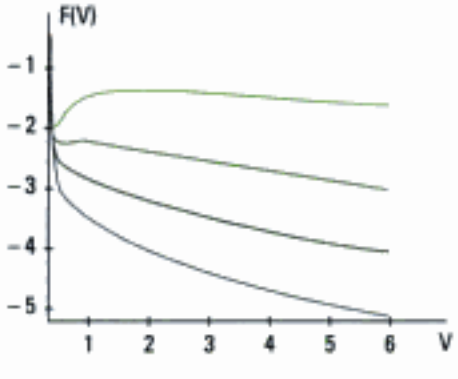
$$F(T,V) = -nRT\left(1 + \frac{na}{RTV} + \ln\left[KT^{\frac{3}{2}}(V - nb)\right]\right)$$

où K désigne une constante dont on ne se préoccupera pas, a et b étant les deux paramètres caractéristiques du fluide introduits à l'exercice 6.
Les notations sont les mêmes qu'à l'exercice 6.

1) Justifier, sans aucun calcul, le fait que l'énergie libre F(T,V) est une fonction décroissante du volume V.

2) On donne les courbes représentatives de l'énergie libre F du fluide en fonction de son volume V à température T fixée, pour quatre valeurs de T :

$T = 0{,}5\,T_C$; $T = 0{,}8\,T_C$; $T = T_C$; $T = 1{,}2\,T_C$.



Copyrighted material

À l'aide des résultats de la question 2)b) de l'exercice précédent, identifier chacune de ces quatre courbes.

3) On rappelle qu'un fluide monophasé ne peut être dans un état d'équilibre thermodynamique stable que si sa compressibilité isotherme $\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ est positive.

En déduire alors que l'énergie libre d'un fluide monophasé stable vérifie :

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T > 0.$$

Quelle conséquence cela a-t-il sur la courbe F(V) à T fixée ?

Parmi les quatre courbes données ci-dessus, lesquelles sont-elles susceptibles de représenter l'énergie libre d'un système en équilibre stable ?
Les autres ne peuvent en aucun cas décrire l'énergie libre d'un système stable, et donc observable.

4) On suppose à partir de maintenant que les n moles de fluide constituant le système étudié évoluent à température T et volume V fixés.

Jusqu'à présent, nous n'avons envisagé qu'un état d'équilibre monophasé. Compte tenu du fait que pour certaines températures, un état stable monophasé ne peut exister (*cf.* **3)**), nous allons faire ici l'hypothèse que le système des n moles de fluide est diphasé : n_ℓ moles en phase liquide, $n_v = n - n_\ell$ moles en phase vapeur.

On introduit les volumes molaires v_ℓ et v_v de chaque phase et leurs énergies libres molaires respectives $f_\ell(T, v_\ell)$ et $f_v(T, v_v)$.

a) Exprimer n_ℓ en fonction de V, n, v_ℓ et v_v. En déduire que l'énergie libre du système diphasé s'écrit :

$$F_d = \frac{f_\ell - f_v}{v_\ell - v_v}(V - nv_v) + nf_v \ .$$

b) Préciser à quels états correspondent physiquement les points de coordonnées respectives (nv_ℓ, nf_ℓ) et (nv_v, nf_v) ?

En supposant que, pour une température T donnée, ces états sont tous deux décrits correctement par la fonction F(V) considérée dans les questions **1)** à **3)**, et donc appartiennent tous deux à la courbe F(V), comment peut-on qualifier le lieu géométrique des points décrits par la fonction $F_d(V)$? (On pourra s'aider éventuellement d'un schéma.)

c) À l'aide d'un schéma très simple, en déduire que pour $T > T_C$, l'état d'équilibre thermodynamique est un état monophasé.

d) De la même manière, montrer que pour $T < T_C$, l'état d'équilibre peut correspondre à un système diphasé. Quelle courbe $F_d(V)$ correspond à l'état d'équilibre stable ?

On note cette fonction :

$$F_d^0(V) = \frac{f_\ell^0 - f_v^0}{v_\ell^0 - v_v^0}(V - nv_v^0) + nf_v^0 \ .$$

e) Tracer l'allure de la courbe donnant l'énergie libre du fluide supposé à l'équilibre stable, lorsque $T < T_C$. On fera apparaître les points correspondant aux états « A » (nv_ℓ^0, nf_ℓ) et « B » (nv_v^0, nf_v^0).

f) En déduire l'allure d'une isotherme $T < T_C$ en représentation (P,V). On justifiera notamment l'existence d'un « palier de liquéfaction » entre les volumes $V_A = nv_\ell^0$ et $V_B = nv_v^0$.

5) a) Déduire de F(T,V) l'entropie S(T,V) du fluide (monophasé) de Van der Waals.

b) En déduire la chaleur latente molaire de vaporisation à la température T en fonction notamment de v_ℓ^0, v_v^0 et b.

Copyrighted material

Solutions des exercices

Niveau 2

Exercice 1

1) Les paramètres de contrôle sont la masse totale m, la température T et le volume total V.
Le potentiel thermodynamique adapté est donc l'énergie libre.

À l'équilibre, **l'énergie libre F du système est minimale** par rapport à toutes les variables internes indépendantes (dont notamment le titre massique x en vapeur).

⚠ C'est l'énergie libre et non pas l'enthalpie libre du système, car on n'est pas ici à température et pression imposées : on ne peut fixer à la fois le volume et la pression.

2) • Écrivons l'énergie libre du système en fonction notamment des énergies libres massiques de chacune des deux phases pures f_ℓ et f_v :

$$\boxed{\mathrm{F}(\mathrm{T},\mathrm{V},m\,;x) = m\,[x f_v(\mathrm{T},v_v) + (1-x) f_\ell(\mathrm{T},v_\ell)]}$$

Faisons de même pour le volume :

$$\boxed{\mathrm{V} = m\,[x\,v_v + (1-x)\,v_\ell]}$$

où v_ℓ et v_v désignent les volumes massiques des deux phases pures.

⚠ Il faut bien prendre garde qu'ici, les volumes massiques v_ℓ et v_v ne sont pas fixés et dépendent de la variable interne x.

• Écrivons la condition d'équilibre du système :

$$\mathrm{dF} = 0 = m\,[\mathrm{d}x f_v(\mathrm{T},v_v) + x\,\mathrm{d}f_v - \mathrm{d}x\, f_\ell(\mathrm{T},v_\ell) + (1-x)\,\mathrm{d}f_\ell]\,,$$

ce qu'on peut écrire sous la forme :

$$[f_v(\mathrm{T},v_v) - f_\ell(\mathrm{T},v_\ell)]\,\mathrm{d}x + x\,\mathrm{d}f_v + (1-x)\,\mathrm{d}f_\ell = 0\,.$$

Or, les identités thermodynamiques relatives aux énergies libres massiques des deux phases nous donnent :

$$\begin{cases} \mathrm{d}f_v = s_v\,\mathrm{dT} - \mathrm{P}\,\mathrm{d}v_v = -\,\mathrm{P}\,\mathrm{d}v_v \\ \mathrm{d}f_\ell = s_\ell\,\mathrm{dT} - \mathrm{P}\,\mathrm{d}v_\ell = -\,\mathrm{P}\,\mathrm{d}v_\ell \end{cases}$$

puisque la température est constante, P désignant la pression à l'équilibre.

Nous supposons ici que la pression est bien définie de manière unique à l'équilibre, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'effets de tension superficielle.

Nous en déduisons :

$$[f_v(\mathrm{T},v_v) - f_\ell(\mathrm{T},v_\ell)]\,\mathrm{d}x - \mathrm{P}\,[x\,\mathrm{d}v_v + (1-x)\,\mathrm{d}v_\ell] = 0\,.$$

• Il reste à exploiter la constance du volume total :

$$\mathrm{dV} = 0 = m\,[\mathrm{d}x\,v_v + x\,\mathrm{d}v_v - \mathrm{d}x\,v_\ell + (1-x)\,\mathrm{d}v_\ell]$$

ce qui nous donne :

$$x\,\mathrm{d}v_v + (1-x)\,\mathrm{d}v_\ell = \mathrm{d}x\,(v_\ell - v_v)\,.$$

Copyrighted material

En substituant dans la condition d'équilibre précédemment obtenue, on aboutit à :

$$[f_v(T, v_v) - f_\ell(T, v_\ell)]\,dx + P\,[v_v - v_\ell]\,dx = 0\,,$$

c'est-à-dire :

$$[(f_v + P\,v_v) - (f_\ell + P\,v_\ell)]\,dx = 0\,.$$

Pour qu'il y ait équilibre entre phases, il faut donc que la condition suivante soit vérifiée :

$$\boxed{f_v + P\,v_v = f_\ell + P\,v_\ell}$$

Cette condition n'est rien d'autre que l'égalité des enthalpies libres massiques des deux phases :

$$\boxed{g_v = g_\ell}$$

Conclusion **:**

La condition d'équilibre est la même quels que soient les paramètres de contrôle. En revanche, pour la trouver (et trouver la bonne !), il est impératif de raisonner sur le potentiel thermodynamique imposé par les paramètres de contrôle.

Exercice 2

1) • Il suffit de calculer l'énergie libre d'une mole de gaz parfait.

Nous savons de manière très générale que :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P = -\frac{RT}{V}\,.$$

Cette égalité traduit l'identité thermodynamique relative à l'énergie libre.

Par conséquent, l'énergie libre d'une mole de gaz parfait s'écrit :

$$F(T, V) = F_0(T) - RT \ln\left(\frac{V}{V_0}\right),$$

où $F_0(T)$ est une fonction de la température, que nous n'explicitons pas, et V_0 un volume molaire arbitraire (par exemple : celui de l'énoncé).

• Nous supposons que l'énergie libre du piston et de l'enceinte ne dépend que de la température.

Dans ces conditions, nous en déduisons l'énergie libre totale du système, en utilisant le caractère extensif de la fonction énergie libre :

$$F(T, V) = F_1(T) - RT \ln\left(\frac{V_1}{V_0}\right) - RT \ln\left(\frac{V_2}{V_0}\right),$$

c'est-à-dire :

$$\boxed{F(T, \theta) = F_1(T) - RT \ln\left(1 - \left(\frac{2\theta}{\pi}\right)^2\right)}\,.$$

• Supposons que le système évolue d'un état (i) vers un état (f). Le premier principe nous donne :

$$U(f) - U(i) = W^{ext} + Q^{ext}\,.$$

Or, la seule force extérieure qui travaille est le poids. Donc :

$$W^{ext} = -\Delta E_P$$

où E_P désigne l'énergie potentielle de pesanteur.

Par conséquent :

$$[U(f) + E_P(f)] - [U(i) + E_P(i)] = Q^{ext}\,.$$

Copyrighted material

Or les seules évolutions possibles de (i) à (f) vérifient l'inégalité de Clausius :

$$S(f) - S(i) \geqslant \frac{Q^{ext}}{T},$$

où T désigne la température du thermostat, c'est-à-dire ici celle du système.

La démarche adoptée dans cet exercice est très générale : on exploite toujours les informations apportées par le premier et le second principes.

Conclusion :
Pour toute évolution possible, on doit avoir :

$$\boxed{[U(f) - TS(f) + E_P(f)] - [U(i) - TS(i) + E_P(i)] \leqslant 0}$$

Le potentiel thermodynamique adapté au problème étudié est donc :

$$\boxed{F' = F + E_P}$$

2) • À très basse température, la pression tend vers zéro : si le piston s'écarte un peu de la position $\theta = 0$, il ne subira quasiment aucune force de rappel par l'intermédiaire des forces de pression. Il aura donc tendance à s'éloigner encore plus de la position $\theta = 0$ sous l'action de la pesanteur.

Conclusion :
À très basse température, la position $\theta = 0$ est instable.

• À très haute température, au contraire, la pression devient très grande : on peut espérer qu'elle devienne suffisante pour que le piston, s'écartant de la position $\theta = 0$, subisse une force de rappel lui permettant d'y revenir.

Conclusion :
À très haute température, la position $\theta = 0$ peut être stable.

3) • L'énergie potentielle de pesanteur s'écrit $E_P = mgz_G$ où z_G est l'altitude du centre de masse du piston (l'axe des z étant, bien entendu, orienté selon la verticale ascendante).

En utilisant le paramètre θ, et en fixant arbitrairement le zéro de l'énergie potentielle dans la position $\theta = 0$, elle se réécrit :

$$E_P = -mgL(1 - \cos\theta).$$

On en déduit que le potentiel thermodynamique F' s'écrit :

$$\boxed{F'(T;\theta) = F_1(T) - RT\ln\left(1 - \left(\frac{2\theta}{\pi}\right)^2\right) - mgL(1 - \cos\theta)}$$

• Cherchons les positions d'équilibre du système.

F' étant le potentiel thermodynamique, minimisons F' par rapport à la variable interne θ :

$$\left(\frac{\partial F'}{\partial \theta}\right)_T = \frac{8RT}{\pi^2} \times \frac{\theta}{1 - \left(\frac{2\theta}{\pi}\right)^2} - mgL\sin\theta = 0.$$

• Cette équation a une solution triviale pour toute température : $\theta = 0$.

Examinons-en la stabilité. Pour cela, développons la fonction F' au voisinage du point O :

$$F' \underset{0}{\sim} RT\left(\frac{2\theta}{\pi}\right)^2 - mgL\frac{\theta^2}{2} = \left(\frac{4RT}{\pi^2} - \frac{mgL}{2}\right)\theta^2.$$

On se limite à l'ordre 2 en θ.

Copyrighted material

F' a donc un comportement parabolique au voisinage de zéro.

Pour que la position $\theta = 0$ soit une position d'équilibre stable, il est nécessaire que la concavité de la parabole soit tournée vers le haut, c'est-à-dire que :

$$\frac{4RT}{\pi^2} - \frac{mgL}{2} > 0$$

ou encore :

$$\boxed{T > \frac{\pi^2 mgL}{8R}}$$

***Conclusion* :**

Il apparaît donc une température critique $\boxed{T_C = \frac{\pi^2 mgL}{8R}}$ telle que :

– pour $T > T_C$, la position $\theta = 0$ est une position d'équilibre stable ;
– pour $T < T_C$, la position $\theta = 0$ est une position d'équilibre instable.

• Que se passe-t-il plus précisément pour $T < T_C$?

Cherchons à résoudre qualitativement l'équation

$$\left(\frac{\partial F'}{\partial \theta}\right)_T = \frac{8RT}{\pi^2} \times \frac{\theta}{1 - \left(\frac{2\theta}{\pi}\right)^2} - mgL \sin\theta = 0,$$

en la mettant sous la forme :

$$\boxed{\frac{T}{T_C} \times \frac{\theta}{1 - \left(\frac{2\theta}{\pi}\right)^2} = \sin\theta}$$

– Quand $\frac{T}{T_C} \to 0$: le dénominateur du membre de gauche doit s'annuler car la solution nulle est exclue, comme on l'a vu.

Par conséquent :

$$\boxed{\theta_{éq} \to \pm\frac{\pi}{2}}$$

On aurait d'ailleurs pu le prévoir sans calcul. Dans les deux cas, le piston vient en butée aux extrémités de l'enceinte.

– Quand $\frac{T}{T_C} \to 1^-$: on s'attend à ce que la position d'équilibre stable tende vers $\theta = 0$.

Au voisinage du point critique, on peut donc développer $\sin\theta$ et écrire :

$$\frac{T}{T_C} \times \frac{\theta}{1 - \left(\frac{2\theta}{\pi}\right)^2} = \theta - \frac{\theta^3}{6}.$$

La solution nulle étant exclue, et en se limitant aux termes en θ^2, on obtient :

$$1 - \left(\frac{1}{6} + \frac{4}{\pi^2}\right)\theta^2 = \frac{T}{T_C},$$

c'est-à-dire :

$$\boxed{\theta_{éq} \approx \pm \frac{1}{\left(\frac{1}{6} + \frac{4}{\pi^2}\right)^{\frac{1}{2}}} \sqrt{1 - \frac{T}{T_C}}}$$

On obtient ainsi deux positions symétriques par rapport à $\theta = 0$ (ce que l'on attendait).

En effet, le problème est symétrique par rapport à la position $\theta = 0$.

Copyrighted material

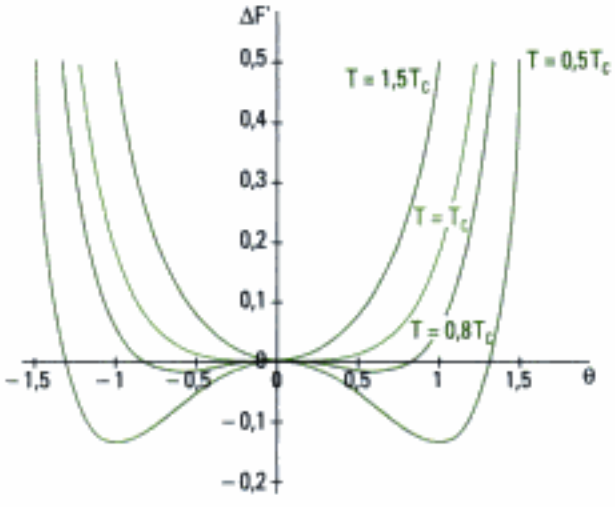
Conclusion :

À la température T_C, se produit une transition de phase entre un « état » $\theta_{éq} = 0$ correspondant à $T > T_C$, et un état $\theta_{éq}(T)$ non nul correspondant à $T < T_C$.

• Tout ceci est contenu dans le tracé des variations du potentiel F' en fonction de θ pour différentes températures. Représentons les variations de $\Delta F'$:

$$\Delta F' = F'(T;\theta) - F'(T,0) = -mgL\left[\frac{\pi^2}{8}\frac{T}{T_C}\ln\left(1-\left(\frac{2\theta}{\pi}\right)^2\right) + 1 - \cos\theta\right]$$

où l'on a reformulé F' en faisant apparaître la température critique T_C.



On observe bien ce que l'on a prévu précédemment par le calcul.

Exercice 3

1) Le système fermé étudié est constitué :

à l'instant t : du fluide contenu dans (Σ) et de la masse dm dans l'état 1 ;

à l'instant $t + dt$: du fluide contenu dans (Σ) et de la masse dm dans l'état 2.

• Appliquons-lui le **premier principe** de la thermodynamique :

$$dU + dE_C + dE_P = \delta W_{utile} + \delta W_{pression} + \delta Q\,.$$

Or : $dU = U(t+dt) - U(t) = U_\Sigma(t+dt) + dm\,u_2 - U_\Sigma(t) - dm\,u_1 = dm\,(u_2 - u_1)$

car l'écoulement est permanent.

Pour la même raison, on a :

$$dE_C = dm\left(\frac{c_2^2}{2} - \frac{c_1^2}{2}\right) \text{ et } dE_P = dm\,(gz_2 - gz_1)\,.$$

Par ailleurs : $\delta W_{pression} = P_1 A_1 c_1\,dt - P_2 A_2 c_2\,dt$

où A_1 et A_2 désignent les sections d'entrée et de sortie ;

comme $A_1 c_1\,dt = \dfrac{dm}{\mu_1} = v_1\,dm$ et $A_2 c_2\,dt = \dfrac{dm}{\mu_2} = v_2\,dm$, ce travail peut être mis sous la forme :

$$\delta W_{pression} = (P_1 v_1 - P_2 v_2)\,dm\,.$$

Copyrighted material

Le premier principe fournit l'équation :

$$\left(u_2 + P_2 v_2 + \frac{c_2^2}{2} + g z_2\right) - \left(u_1 + P_1 v_1 + \frac{c_1^2}{2} + g z_1\right) = w + q\,,$$

c'est-à-dire, en remarquant que $h = u + p v$:

$$\boxed{\left(h_2 + \frac{c_2^2}{2} + g z_2\right) - \left(h_1 + \frac{c_1^2}{2} + g z_1\right) = w + q}$$

• Appliquons-lui maintenant le **second principe**, sous la forme de l'inégalité de Clausius : $dS \geqslant \frac{\delta Q}{T_0}$, inégalité dans laquelle T_0 désigne la température du thermostat.

L'écoulement étant permanent, on a :

$$dS = S(t + dt) - S(t) = S_\Sigma(t + dt) + dm\, s_2 - S_\Sigma(t) - dm\, s_1 = (s_2 - s_1)\, dm\,.$$

On en conclut que : $\boxed{s_2 - s_1 \geqslant \frac{q}{T_0}}$

2) En combinant les deux équations trouvées dans la question précédente, nous obtenons :

$$\left(h_2 - T_0 s_2 + \frac{c_2^2}{2} + g z_2\right) - \left(h_1 - T_0 s_1 + \frac{c_1^2}{2} + g z_1\right) \leqslant w = -w_{réc}$$

où $w_{réc}$ est le travail effectivement récupéré depuis l'extérieur.

On en déduit que :

$$\boxed{w_{réc} \leqslant \left(h_1 - T_0 s_1 + \frac{c_1^2}{2} + g z_1\right) - \left(h_2 - T_0 s_2 + \frac{c_2^2}{2} + g z_2\right)}$$

La puissance maximale récupérable est donc :

$$\boxed{P_{max} = D\, w_{réc}^{max} = D\left[\left(h_1 - T_0 s_1 + \frac{c_1^2}{2} + g z_1\right) - \left(h_2 - T_0 s_2 + \frac{c_2^2}{2} + g z_2\right)\right]}$$

L'exergie massique fait bien office de potentiel thermodynamique.

3) ***Application 1***

On rappelle que pour un gaz parfait, on a : $dH = C_p\, dT$, avec $C_p = \frac{n\gamma R}{\gamma - 1}$.
Par ailleurs, l'identité thermodynamique relative à l'enthalpie s'écrit : $dH = TdS + VdP$.
À partir de ces formules, les calculs mènent facilement à h et s.

Dans ce cas :

$$h = \frac{\gamma R}{M(\gamma - 1)}(T - T_0) + h_0 \quad \text{et} \quad s = \frac{\gamma R}{M(\gamma - 1)} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - \frac{R}{M} \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + s_0\,,$$

et $$\boxed{P_{max} = D w_{réc}^{max} = D\left[(h_1 - T_0 s_1) - (h_2 - T_0 s_2)\right]}$$

Donc : $$\boxed{P_{max} = D w_{réc}^{max} = D\left[\frac{\gamma R T_0}{M(\gamma - 1)}\left(\frac{T_1}{T_0} - 1 - \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right)\right) + \frac{R T_0}{M} \ln\left(\frac{P_1}{P_0}\right)\right]}$$

Copyrighted material

Numériquement : $P_{max} = 5{,}5$ MW !

On a en effet : $h_2 = h_0$ et $s_2 = s_0$.

4) *Application 2*

Dans ce cas :

$$\boxed{P_{max} = D\, w_{réc}^{max} = Dg(z_1 - z_2)}$$

Numériquement : $P_{max} = 2{,}0$ kW.

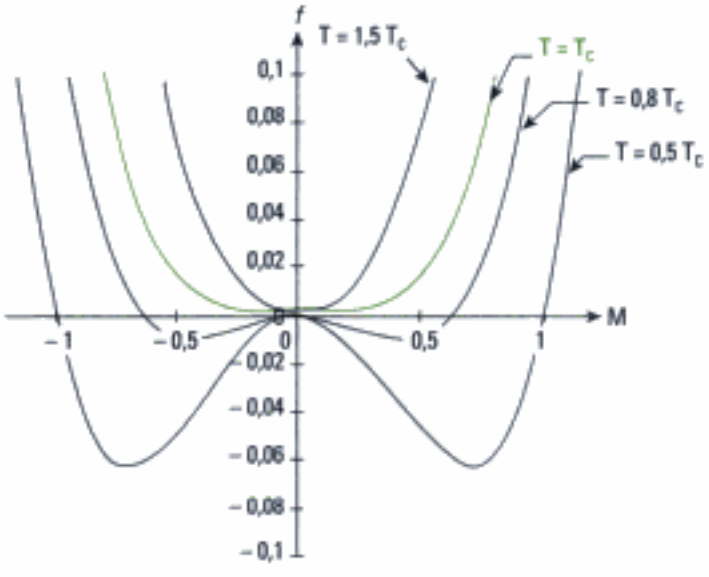
On a en effet : $h_2 = h_1$ et $s_2 = s_1$.

Exercice 4

1) a)

Comme on est à champ extérieur nul et température constante, le potentiel thermodynamique adapté est l'énergie libre, car il n'y a pas d'échange de travail. À l'équilibre, cette énergie doit être minimale par rapport à la variable interne M. Le milieu étant supposé de volume constant, nous raisonnons donc sur l'unité de volume.

Traçons les variations de $f(T, M)$ en fonction de M pour différentes températures :



• **Pour $T \geqslant T_C$** : l'énergie libre ne présente qu'un extremum, qui est un minimum, en $M = 0$. C'est donc l'état d'équilibre thermodynamique, et cet équilibre est stable.

L'aimantation spontanée est donc nulle :

$$\boxed{M_S(T, B_{ext} = 0) = 0}$$

C'est l'état paramagnétique (*cf.* exercice 7 du chapitre 1).

• **Pour $T < T_C$** : l'énergie libre présente au contraire un maximum local en $M = 0$: l'état d'aimantation nulle est donc instable.

En revanche, l'énergie libre présente maintenant deux minima correspondant à des états d'aimantations opposées, non nulles ; ces deux états donnent d'ailleurs la même valeur minimale de l'énergie libre, ce qui montre qu'ils sonts équivalents.

Copyrighted material

L'aimantation spontanée $\mathbf{M_S(T, B_{ext} = 0)}$ **est non nulle pour** $\mathbf{T < T_C}$; c'est l'état ferromagnétique. On note également que l'aimantation spontanée est d'autant plus élevée que la température est plus basse, qu'elle décroît lorsqu'on approche de la température T_C par valeurs négatives et finit par s'annuler pour $T = T_C$.

Calculons explicitement $M_S(T, B_{ext} = 0)$ pour $T < T_C$; pour cela, annulons la dérivée de f par rapport à l'aimantation :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial M}\right)_T = a(T - T_C)M + bM^3 = 0.$$

Cette équation admet trois solutions : $\begin{cases} M = 0 \\ M = \pm \sqrt{\dfrac{a}{b}(T_C - T)}. \end{cases}$

Les deux solutions non nulles ne sont définies que pour $T < T_C$ et nous venons de voir qu'elles correspondaient à un minimum de f. La solution nulle est, elle, toujours définie et correspond à un minimum de f si $T \geqslant T_C$, à un maximum sinon.

Conclusion **:**

L'aimantation spontanée est nulle pour $\mathbf{T \geqslant T_C}$.

Elle est donnée par :

$$\mathbf{M_S(T, B_{ext} = 0) = \pm \sqrt{\frac{a}{b}(T_C - T)} \quad pour \; T < T_C}.$$

La théorie de Landau donne des résultats qualitativement en accord avec l'expérience.

b) D'après l'expression trouvée ci-dessus pour l'aimantation spontanée, il est évident que :

$$M_S \propto \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

L'exposant critique β vaut donc $\boxed{\beta = \frac{1}{2}}$ dans la théorie de Landau.

c) L'identité thermodynamique relative à l'énergie libre s'écrit (*cf.* question 1 de l'exercice 7 du chapitre 1) :

$$df = -s\,dT + B_{ext}\,dM.$$

Par conséquent $s = -\left(\dfrac{\partial f}{\partial T}\right)_M$, ce qui donne :

$$\begin{cases} s(T \geqslant T_C) = -f_0'(T) \\ s(T < T_C) = -f_0'(T) - \dfrac{a}{2}M_S^2(T < T_C) = -f_0'(T) - \dfrac{a^2}{2b}(T_C - T). \end{cases}$$

On constate que l'état ferromagnétique $(T < T_C)$ est caractérisé par une entropie inférieure à celle de l'état paramagnétique $(T \geqslant T_C)$: c'est en accord avec le fait que l'état ferromagnétique est un état ordonné, contrairement à l'état paramagnétique qui est, lui, un état désordonné.

On constate aussi que l'entropie volumique (de même d'ailleurs que l'aimantation) est continue à la température T_C (on parle de «transition de phase sans chaleur latente») : les dérivées premières du potentiel thermodynamique (en l'occurrence l'énergie libre) sont continues.

La transition para-ferromagnétique est une **transition de phase d'ordre deux**.

Copyrighted material

d) Il suffit de dériver l'entropie volumique par rapport à la température :

$$C_0 = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{B_{ext}=0}.$$

Cf. chapitre 1 § C.2.2. pour les définitions des capacités thermiques à volume et pression constantes.

On trouve :
$$\begin{cases} C_0(T \geqslant T_C) = -T f_0''(T) \\ C_0(T < T_C) = -T f_0''(T) + \dfrac{a^2}{2b} T. \end{cases}$$

C_0 subit donc une discontinuité à T_C et le saut de capacité thermique à la transition para-ferromagnétique vaut :

$$\boxed{\Delta C_0(T_C) = \frac{a^2}{2b} T}$$

2) a) Appliquons les deux principes de la thermodynamique à l'unité de volume, en supposant **T et B_{ext} constants**. Les seules évolutions possibles d'un état (i) vers un état (*f*) sont telles que :

$$\begin{cases} u(f) - u(i) = w_{mag} + q = B_{ext}[M(f) - M(i)] + q \\ \text{et} \\ s(f) - s(i) \geqslant \dfrac{q}{T} \end{cases}$$

donc
$$\boxed{\Delta[u - Ts - B_{ext} M] \leqslant 0}$$

Le potentiel thermodynamique sur lequel nous allons raisonner est donc l'enthalpie libre magnétique volumique :

$$\boxed{g(T, B_{ext}; M) = f(T; M) - M B_{ext}}$$

À l'équilibre thermodynamique, *g* est minimale par rapport à la variable interne M :

$$\left(\frac{\partial g}{\partial M}\right)_{T, B_{ext}} = 0 = a(T - T_C) M + b M^3 - B_{ext}$$

soit :
$$\boxed{B_{ext} = a(T - T_C) M + b M^3}$$

b) Pour $T = T_C$, l'équation d'équilibre trouvée ci-dessus donne :

$$\boxed{M \propto B_{ext}^{\frac{1}{3}}}$$

c) Au-dessus de la température T_C, le milieu n'est plus ferromagnétique ; si, de plus, le champ extérieur tend vers zéro, l'aimantation M tend vers zéro.
En négligeant le terme cubique dans l'équation d'équilibre, on obtient :

$$\boxed{\left(\frac{\partial M}{\partial B_{ext}}\right)_{T, B_{ext} \to 0} \approx \frac{M}{B_{ext}} \propto \frac{1}{T - T_C}}$$

L'exposant γ vaut :

$\boxed{\gamma = -1}$ (il s'agit d'une loi de Curie-Weiss).

Le coefficient calculé est, à un facteur μ_0 près, la susceptibilité du milieu (*cf.* exercice 7 du chapitre 1).

Copyrighted material

d) En dérivant l'équation d'équilibre par rapport à M, on obtient :

$$\left(\frac{\partial B_{ext}}{\partial M}\right)_T = a(T - T_C) + 3bM^2 .$$

Au voisinage de T_C, **si le champ extérieur tend vers zéro**, l'aimantation tend vers l'aimantation spontanée donnée par :

$$M_S \approx \sqrt{\frac{a}{b}(T_C - T)} .$$

En réinjectant cette expression dans l'équation d'équilibre, on obtient :

$$\left(\frac{\partial B_{ext}}{\partial M}\right)_{T, B_{ext} \to 0} = a(T - T_C) + 3b\,\frac{a}{b}(T_C - T) \approx 2a(T_C - T) .$$

Par conséquent :

$$\boxed{\left(\frac{\partial M}{\partial B_{ext}}\right)_{T, B_{ext} \to 0} \propto \frac{1}{T_C - T}}$$

L'exposant critique γ' vaut donc également : $\boxed{\gamma' = -1}$

Niveau 3

Exercice 5

1) Écrivons l'identité thermodynamique relative à l'enthalpie massique de la phase (i) :

$$dg_i = -s_i\,dT + v_i\,dP .$$

On en déduit :

$$\left(\frac{\partial s_i}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v_i}{\partial T}\right)_P = -\alpha_i v_i$$

où α_i désigne le coefficient de dilatation isobare de la phase (i), et v_i le volume massique de la phase (i).

La première égalité traduit la relation de Maxwell pour les variables (T,P). La seconde égalité découle directement de la définition du coefficient de dilatation isobare α_i.

Conclusion :

Le fait de négliger les coefficients de dilatation des deux phases revient donc à supposer que les entropies massiques des deux phases sont indépendantes de la pression.

2) · **Phase liquide**

Nous connaissons la capacité thermique massique du liquide :

$$C_\ell = \gamma T = T\left(\frac{\partial s_\ell}{\partial T}\right)_P .$$

Puisque l'entropie massique est indépendante de la pression, on en déduit immédiatement, en utilisant le troisième principe de la thermodynamique (entropie nulle à 0 K) :

$$\boxed{s_\ell(T) = \gamma T}$$

Dans le cas d'une phase condensée, liquide ou solide, on peut pratiquement confondre C_P et C_V : on parle alors de « la » capacité thermique, sans plus de précision.

L'expression de C_ℓ fournie par l'énoncé est *a priori* valable jusqu'au zéro absolu.

Copyrighted material

• **Phase solide**

D'après le renseignement (a), la capacité thermique du solide est négligeable par rapport à celle du liquide au-dessus de 10^{-5} K. Cela revient à supposer l'entropie massique du solide constante au-dessus de 10^{-5} K.

Or à $T_0 = 0{,}4$ K, la pente de la courbe d'équilibre liquide-solide s'annule. D'après la formule de Clapeyron, nous en déduisons que : $s_s(T_0) = s_\ell(T_0)$.

On en déduit donc que, au-dessus de 10^{-5} K :

$$\boxed{s_s(T) = \gamma T_0}$$

3) Il suffit d'écrire la formule de Clapeyron :

$$\frac{d\Pi}{dT} = \frac{s_\ell - s_s}{v_\ell - v_s} = \frac{\gamma}{v_\ell - v_s}(T - T_0),$$

ce qui donne en intégrant une fois :

$$\Pi(T) = \frac{\gamma}{2(v_\ell - v_s)}(T - T_0)^2 + K.$$

Pour déterminer la constante K et la valeur numérique de γ, on utilise les valeurs de Π données par l'énoncé aux températures 0,4 K et 0,8 K. On trouve :

$$K = 30{,}4 \cdot 10^5 \text{ Pa} \text{ et } \gamma = 4{,}46 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{kg}^{-1}.$$

⚠ Pour les applications numériques, ne pas oublier de convertir les pressions en pascals (1 bar = 10^5 Pa).

La constante K, homogène à une pression, s'exprime en Pa. De même, le premier terme est homogène à une pression. Comme T est en K et v en $m^3 \cdot kg^{-1}$, la constante γ est en $Pa \cdot K^{-2} \cdot m^3 \cdot kg^{-1}$. Or, $1 Pa = 1 kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2}$ et $1 J = 1 m^2 \cdot s^{-2}$, donc γ s'exprime en $J \cdot K^{-2} \cdot kg^{-1}$.

L'équation numérique de la courbe d'équilibre entre 10^{-5} K et 1 K est donc :

$$\boxed{\Pi(T) = 3{,}19 \cdot 10^6 (T - 0{,}4)^2 + 30{,}4 \cdot 10^5}$$

En dessous de 0,4 K, la pente de la courbe d'équilibre est négative ; or, le volume massique du liquide est ici toujours plus grand que celui du solide.

On déduit de la formule de Clapeyron qu'en dessous de 0,4 K, la chaleur latente de fusion est négative.

***Conclusion* :**

L'entropie massique du liquide est inférieure à l'entropie massique du solide, ce qu'on interprète en disant que l'hélium liquide est une phase plus ordonnée que l'hélium solide en dessous de 0,4 K.

C'est une conséquence du comportement quantique de l'hélium liquide à très basse température.

4) • Le troisième principe de la thermodynamique stipule que l'entropie tend vers zéro au zéro absolu. Par conséquent, les entropies massiques des deux phases liquide et solide doivent toutes les deux s'annuler à 0 K.

***Conclusion* :**

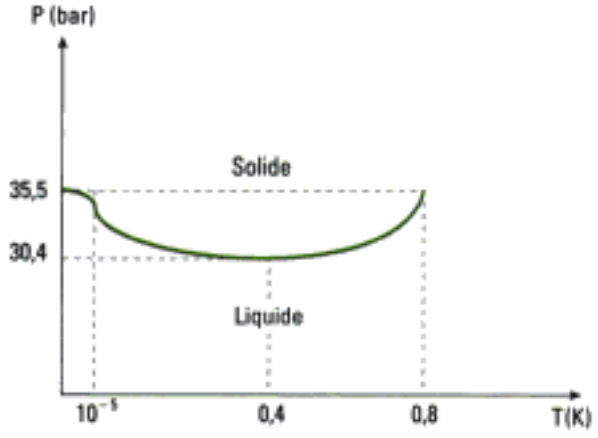
À 0 K, la chaleur latente de fusion est nulle.

• On en déduit que la pente de la courbe d'équilibre liquide-solide doit être horizontale à 0 K. On peut donc raisonnablement supposer qu'entre 0 K et 10^{-5} K, la courbe d'équilibre est quasiment horizontale. En d'autres termes :

$$\Pi(0) \approx \Pi(10^{-5}) \approx 35{,}5 \text{ bar}.$$

Copyrighted material

• L'allure de la courbe d'équilibre liquide-solide est donc la suivante :



5) À 0 K, l'entropie massique du solide s'annule ; à 10^{-5} K, elle vaut :

$$\gamma T_0 = 1{,}78 \cdot 10^3 \, J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}.$$

On peut estimer la valeur de la capacité thermique du solide entre 0 K et 10^{-5} K, en écrivant :

$$C_s(T) = T\left(\frac{\partial s_s}{\partial T}\right)_P \approx T\frac{s_s(T)-0}{T-0} \approx 10^{-5}\frac{1{,}78 \cdot 10^3}{10^{-5}} \approx 1{,}78 \cdot 10^3 \, J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}.$$

La capacité thermique massique du liquide à 10^{-5} K vaut quant à elle :

$$C_\ell(10^{-5}) = \gamma \, 10^{-5} = 4{,}46 \cdot 10^{-2} \, J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}.$$

On constate donc qu'en dessous de 10^{-5} K, la capacité thermique du solide n'est plus du tout négligeable devant celle du liquide : elle est même largement supérieure.

Exercice 6

1) Pour le sens physique de a et b, on peut se reporter à l'application 1 de la *Mise en œuvre* du chapitre 1.

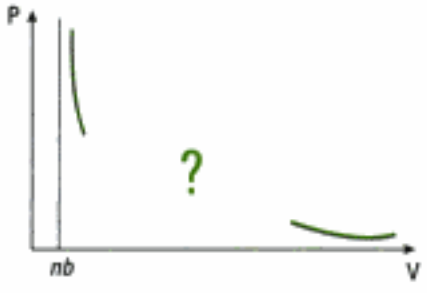
Réécrivons l'équation d'état sous la forme : $P = \dfrac{nRT}{V-nb} - \dfrac{n^2a}{V^2}$.

• nb est le volume minimal que le fluide peut occuper ; lorsque V tend vers nb, la pression tend vers l'infini. Les isothermes admettent donc une asymptote verticale d'équation $V = nb$.

• *A contrario*, quand le volume tend vers l'infini, on retrouve le comportement du gaz parfait :

$$P \approx \frac{nRT}{V}.$$

Conclusion :



L'objet de la suite de cet exercice (et de l'exercice suivant) est d'étudier le domaine des pressions intermédiaires.

Copyrighted material

2) a) Écrivons la condition d'annulation de la pente d'une isotherme :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{nRT}{(V-nb)^2} + \frac{2n^2a}{V^3} = 0$$

soit :

$$\boxed{V^{\frac{3}{2}} = \sqrt{\frac{2na}{RT}}(V-nb)}.$$

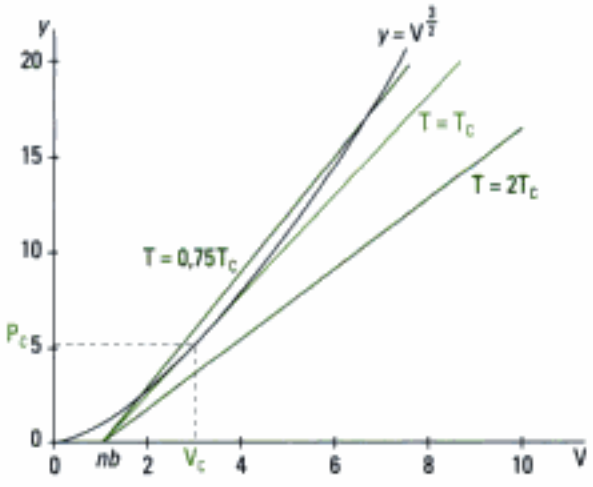
b) Posons :

$$\begin{cases} y_1(V) = V^{\frac{3}{2}} \\ y_2(V) = p(T)(V-nb) \end{cases} \quad \text{avec} \quad p(T) = \sqrt{\frac{2na}{RT}}.$$

$p(T)$ est la pente de la droite $y_2(V)$: c'est une fonction décroissante de la température.

Résolvons graphiquement l'équation $y_1(V) = y_2(V)$.

Nous avons tracé la courbe $y_2(V)$ pour trois valeurs différentes de la température.



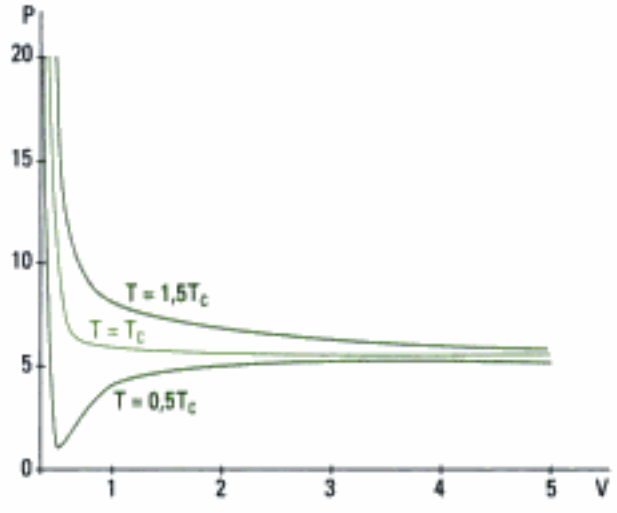
Nous constatons que trois cas se présentent et permettent de définir une certaine température critique T_C :

– pour $T > T_C$: pas de point d'intersection ; la pente de l'isotherme se n'annule jamais.

– pour $T = T_C$: un point d'intersection (tangence des deux courbes) ; la pente de l'isotherme s'annule une fois. Ce point permet de définir le volume critique V_C et la pression critique P_C. C'est l'isotherme critique qui présente un point d'inflexion.

– pour $T < T_C$: deux points d'intersection ; la pente de l'isotherme s'annule deux fois. L'isotherme présente un minimum et un maximum.

Par conséquent, l'allure des isothermes est la suivante :



Copyrighted material

c) Pour $T = T_C$, il y a un point d'intersection, (P_C, V_C), et en ce point, les courbes $y_1(V)$ et $y_2(V)$ sont tangentes :

$$\begin{cases} V_C^{\frac{3}{2}} = \sqrt{\dfrac{2na}{RT_C}}(V_C - nb) \\ \dfrac{3}{2} V_C^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\dfrac{2na}{RT_C}}. \end{cases}$$

La première équation traduit l'intersection (égalité des fonctions), la seconde la tangence (égalité des dérivées).

La résolution de ce système donne :

$$\boxed{\begin{cases} T_C = \dfrac{8a}{27Rb} \\ V_C = 3nb \end{cases}}$$

Enfin, grâce à l'équation d'état, on obtient :

$$\boxed{P_C = \frac{a}{27b^2}}$$

On en déduit :

$$\boxed{\alpha = \frac{P_C V_C}{nRT_C} = \frac{3}{8} = 0{,}375}$$

d)

Fluide	$\alpha = \dfrac{P_C v_C}{RT_C}$	$a = \dfrac{27RbT_C}{8}$ $(J \cdot m^3 \cdot mol^{-2})$	$b = \dfrac{v_C}{3}$ $(cm^3 \cdot mol^{-1})$
He	0,31	$2{,}8 \cdot 10^{-3}$	19,3
Ne	0,31	$1{,}7 \cdot 10^{-2}$	13,9
H_2	0,31	$2{,}0 \cdot 10^{-2}$	21,7
N_2	0,29	0,11	30,0
O_2	0,29	0,11	24,8
CH_4	0,29	0,18	32,9

• α est presque constant, mais assez nettement inférieur aux prévisions théoriques : l'équation donne donc de bons résultats sur le plan qualitatif, mais les résultats quantitatifs sont discutables.

• Les gaz qui se rapprochent le plus du modèle du gaz parfait sont assez nettement He, Ne et H_2 :

– He présente le plus faible a, c'est-à-dire les interactions à distance les plus faibles ;

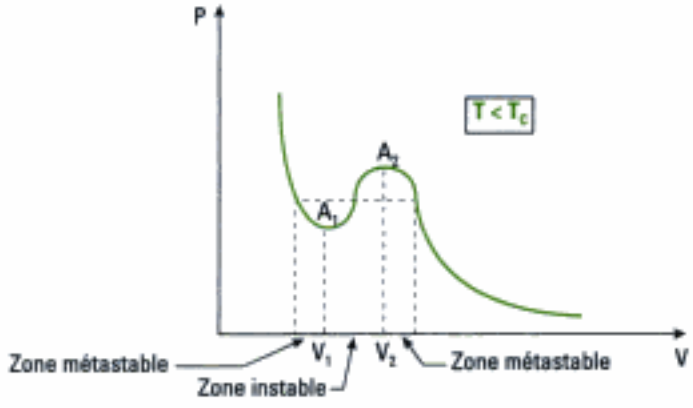
– Ne présente le plus faible b, c'est-à-dire le plus petit volume propre par particule, ce qui est surprenant car l'atome He possède un numéro atomique inférieur.

3) Pour $T < T_C$, entre les deux points A_1 et A_2 où l'isotherme présente une pente horizontale, la pression serait une fonction strictement croissante du volume, ce qui impliquerait une compressibilité isotherme négative.

Conclusion **:** Le fluide monophasé décrit par l'équation de Van der Waals est nécessairement instable dans cette zone.

Copyrighted material

Si un fluide monophasé est forcément instable dans cette zone, on peut penser que le système devient diphasé, c'est-à-dire qu'il y a changement d'état. Or on sait que pour un corps pur, un changement d'état se fait à température et pression constantes. D'où l'existence d'un palier de liquéfaction.



En pratique, le palier commence avant la zone instable et se termine après la fin ce cette zone : les états correspondants ne sont donc pas instables, mais ce ne sont pas non plus les plus stables : on dit qu'il y a **métastabilité** (*cf.* exercice suivant).

Exercice 7

1) L'identité thermodynamique relative à l'énergie libre s'écrit :

$$dF = -S\,dT - P\,dV \text{ donc } \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P < 0 \text{ puisque la pression est une grandeur positive.}$$

Conclusion **:** L'énergie libre $F(T,V)$ est une fonction strictement décroissante du volume.

2) • La courbe la plus basse est monotone décroissante et sa concavité est toujours tournée vers le haut, ce qui signifie que : $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0$.

Par conséquent, la pression est une fonction toujours décroissante du volume à cette température : d'après les résultats de l'exercice précédent, il s'agit d'une isotherme $T > T_C$.

• Les deux courbes du haut présentent un changement de concavité sur un certain domaine de volumes, ce qui implique que leurs dérivées secondes s'annulent deux fois. En d'autres termes, $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T$ s'annule deux fois ; il s'agit donc de deux isothermes $T < T_C$.

• La dernière est donc l'isotherme critique $T = T_C$.

Conclusion **:** De haut en bas, les courbes sont les isothermes :

$$T = 0{,}5\,T_C\ ;\ T = 0{,}8\,T_C\ ;\ T = T_C\ ;\ T = 1{,}2\,T_C.$$

3) Puisque $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$, on en déduit que $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = \frac{1}{V\chi_T}$.

Puisque la compressibilité d'un fluide monophasé stable est nécessairement positive, on en déduit que pour un système fluide monophasé stable :

$$\boxed{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T > 0}$$

Cela implique que **la courbe des variations de l'énergie libre en fonction du volume à température fixée ait une concavité toujours tournée vers le haut.**

Copyrighted material

Par conséquent, les deux courbes correspondant à $T = 0{,}5\ T_C$ et $T = 0{,}8\ T_C$ ne peuvent en aucun cas décrire un fluide monophasé en équilibre stable.

***Conclusion* :**

Seules les isothermes $T \geqslant T_C$ peuvent décrire un fluide monophasé en équilibre thermodynamique stable, c'est-à-dire observable.

4) a) Le volume étant une grandeur extensive : $V = n_\ell v_\ell + (n - n_\ell) v_v$.

On en déduit : $$n_\ell = \frac{V - n v_v}{v_\ell - v_v}.$$

L'énergie libre étant aussi une grandeur extensive : $F_d = n_\ell f_\ell + (n - n_\ell) f_v$,

soit encore, en éliminant la variable n_ℓ :

$$F_d = \left(\frac{f_\ell - f_v}{v_\ell - v_v}\right)(V - n v_v) + n f_v .$$

La courbe représentative des variations de F_d en fonction du volume est donc une droite.

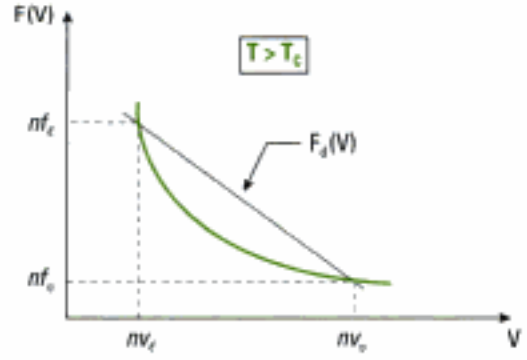
b) Les points (nv_ℓ, nf_ℓ) et (nv_v, nf_v) correspondent respectivement à une phase liquide pure et à une phase vapeur pure à la température T.

Comme ces deux points appartiennent à la courbe F(V), mais aussi à la droite $F_d(V)$, le lieu des points décrits par $F_d(V)$ constitue une corde de la courbe F(V).

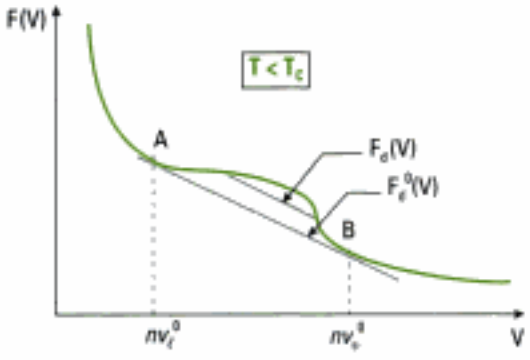
c) Pour $T > T_C$, la concavité de la courbe F(V) est tournée vers le haut, quel que soit le volume.

Par conséquent, toutes les cordes $F_d(V)$ sont situées au-dessus de la courbe F(V). Donc, quel que soit V, on a toujours : $F_d(V) > F(V)$.

Comme on est à température et volume fixés, l'état stable est celui qui minimise l'énergie libre du système : il s'agit donc de celui qui est décrit par F(V) : **l'état stable est donc monophasé**.



d) Pour $T < T_C$, certaines cordes sont sous la courbe F(V) : l'état le plus stable n'est donc pas monophasé.



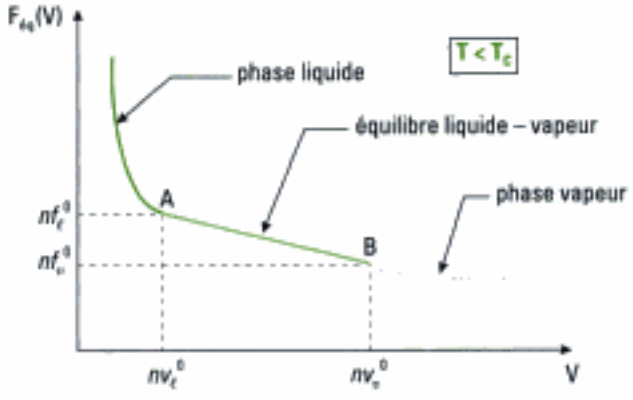
Copyrighted material

La corde la plus basse est bien sûr la bitangente $F_d^0(V)$ d'équation :

$$F_d^0 = \left(\frac{f_\ell^0 - f_v^0}{v_\ell^0 - v_v^0}\right)(V - nv_v^0) + nf_v^0 .$$

C'est donc elle qui décrit l'état thermodynamiquement stable du système, entre les points $A(nf_\ell^0, nv_\ell^0)$ et $B(nf_v^0, nv_v^0)$: **il s'agit bien d'un état diphasé.**

e) D'après les questions précédentes, on a :



f) Entre A et B, F est une fonction affine de V, donc pour V compris entre nv_ℓ^0 et nv_v^0 :

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 .$$

Conclusion :

Entre les états A et B, la pression est indépendante du volume : **c'est le palier de liquéfaction.**

D'où l'allure d'une isotherme $T < T_C$ (mêmes résultats qu'à la question 3 de l'exercice 6).

5) a) On sait que l'entropie est donnée par :

$$S(T,V) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{5}{2} nR + nR \ln\left[K T^{\frac{3}{2}} (V - nb)\right] .$$

b) $L_{vap,mol}(T) = \frac{1}{n} T\left(S(T, nv_v^0) - S(T, nv_\ell^0)\right)$, c'est-à-dire :

$$L_{vap,mol}(T) = RT \ln\left(\frac{v_v^0 - b}{v_\ell^0 - b}\right) > 0 .$$

Copyrighted material

Copyrighted material

Hidden page

A. Diffusion thermique

A.1. Les différents modes de transfert thermique

Il existe **trois modes de transfert thermique** :

• **la convection :** c'est le transfert thermique qui accompagne les mouvements macroscopiques d'un fluide. C'est la convection qui est en jeu dans le chauffage d'une pièce par un radiateur, ou encore dans le chauffage d'une masse d'eau dans une casserole : dans les deux cas, le fluide est chauffé par le bas, sa densité décroît, le fluide chauffé s'élève sous l'action de la poussée d'Archimède et le fluide encore froid descend au fond ; d'où un brassage du fluide qui assure le chauffage de celui-ci.

• **le rayonnement :** c'est le transfert thermique correspondant au rayonnement électromagnétique émis par un corps (toute particule chargée accélérée rayonne un champ électromagnétique et donc une puissance). Le rayonnement thermique a lieu même dans le vide, en l'absence de matière. L'exemple le plus évident est le rayonnement solaire qui permet la vie sur la Terre, et en particulier la photosynthèse.

• **la diffusion ou conduction :** ce mode de transfert thermique a besoin d'un support matériel, contrairement au rayonnement. Contrairement à la convection, la diffusion thermique a lieu dans un milieu au repos, exempt de mouvement macroscopique de matière. Il est donc très difficile d'observer de la diffusion pure dans un fluide, car elle est en générale masquée par la convection qu'il est difficile d'éliminer. En pratique, on observe la diffusion thermique dans les solides. Ainsi, le transfert thermique permettant le chauffage du contenu d'une casserole se fait par le fond de celle-ci : c'est la conduction thermique qui est en jeu.

La diffusion thermique (ou conduction thermique) est **le seul mode de transfert thermique au programme des filières PC et PSI**.

A.2. La loi de Fourier

A.2.1 - Le vecteur densité de courant de chaleur

Considérons une surface S orientée selon la normale unitaire $\vec{n}$.



Supposons qu'une quantité de chaleur δQ traverse algébriquement [1] S pendant dt.

1. Sur notre figure, si la région située à gauche de S fournit effectivement de la chaleur à la région située à droite (c'est-à-dire si la chaleur « s'écoule » dans le sens de la normale), alors $\delta Q > 0$.

Définition 1

Le **flux thermique** Φ à travers la surface S est la puissance thermique algébrique traversant S :

$$\delta Q = \Phi \, dt$$

δQ quantité de chaleur (J)
Φ flux thermique (W)
dt durée (s)

Copyrighted material

Hidden page

La constante κ est positive et est appelée **conductivité thermique** du matériau ; elle s'exprime en $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$.
Elle dépend du matériau, mais aussi de la température.
Par conséquent, la loi de Fourier ne peut être considérée comme linéaire que si l'on peut négliger les variations de κ avec T : ce ne peut être le cas que dans un domaine restreint de températures.

Le fait que la conductivité soit toujours positive est une conséquence du second principe : le transfert thermique a lieu des régions chaudes vers les régions froides.

Les meilleurs conducteurs de la chaleur sont les solides métalliques[6] : de $15\,W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ pour l'acier à $400\,W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ pour le cuivre.

Les solides non métalliques sont nettement moins bons conducteurs de la chaleur : $0{,}3\,W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ pour le bois ; $0{,}9\,W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ pour le béton ; environ $1{,}0\,W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ pour le verre.

La conductivité de l'eau liquide est environ $0{,}6\,W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$, ce qui est moyen ; celle du sodium liquide est $80\,W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$, ce qui en fait un excellent fluide caloporteur.

6. L'essentiel de la conduction thermique est assuré par les électrons de conduction dans les métaux : les meilleurs conducteurs du courant électrique sont aussi les meilleurs conducteurs de la chaleur.

Les gaz présentent des conductivités thermiques très faibles[7] :
$0{,}02\,W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ pour l'air dans les conditions ordinaires.
Cela nous permet de comprendre pourquoi **les matériaux poreux** tels que la laine de verre ($\kappa \approx 10^{-2}\,W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) ou encore le polystyrène expansé ($\kappa \approx 10^{-3}\,W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) **sont de très bons isolants thermiques** : outre une matrice solide peu conductrice de la chaleur, ceux-ci contiennent une grande quantité d'air « piégé » dans les pores ; comme cet air est au repos, il n'y a quasiment pas convection. La qualité d'isolant thermique des matériaux poreux leur est conférée pour l'essentiel par l'air qu'ils contiennent.

7. Ne pas oublier que les mesures de conductivités thermiques sont très délicates dans le cas des fluides car il faut éliminer tout phénomène de convection, ce qui est difficile.

A.3. Équation de conservation de l'énergie

Pour résoudre un problème mettant en jeu un phénomène de transport, il est toujours nécessaire de **coupler la loi *phénoménologique*** donnant le vecteur densité de courant **et la loi *universelle* traduisant la conservation de la grandeur transportée**[8].

Il est absolument primordial de bien saisir la différence de statut des deux lois évoquées ici : une loi de conservation est par nature une loi universelle, vérifiée toujours et partout, indépendamment du milieu considéré.

Nous allons ici exprimer la conservation de l'énergie dans deux géométries : d'abord à une dimension, puis à trois dimensions.

8. En effet, on ne peut parler de transport d'une quantité d'un lieu à un autre que dans la mesure où celle-ci est globalement conservée.

A.3.1 - À une dimension

• Cas de la conduction pure

• Considérons un barreau cylindrique d'axe Ox, de section constante S, constitué d'un matériau solide de masse volumique μ et de capacité thermique massique C[9].

Le barreau est supposé parfaitement calorifugé sur sa surface latérale, mais est le siège d'un gradient de température $\frac{\partial T}{\partial x}$; il n'y a pas non plus d'apport d'énergie (chaleur ou travail) dans la masse du matériau.

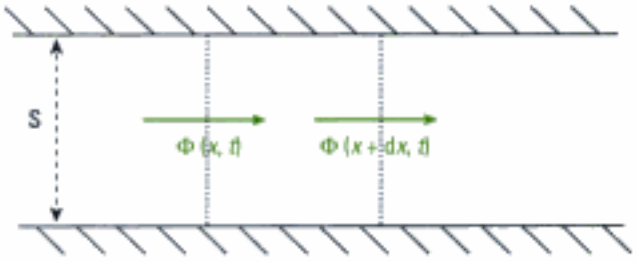
La répartition de température est donc de la forme $T(x,t)$: comme il n'y a pas de transfert thermique par la surface latérale, il n'y a pas non plus de gradient de température transversal.

9. Dans le cas d'une phase condensée, et *a fortiori* dans le cas d'un solide, il n'y a pas lieu de distinguer les capacités thermiques C_v et C_p, qui sont pratiquement confondues.

Copyrighted material

• On considère le système constitué par la tranche de barreau comprise entre les abscisses x et $x + \mathrm{d}x$ [10].

Soit $\Phi(x,t)$ (respectivement $\Phi(x+\mathrm{d}x,t)$) le flux thermique conductif traversant la section du barreau à l'abscisse x (respectivement $x+\mathrm{d}x$) à l'instant t, la section étant orientée selon $+\vec{u}_x$.



Appliquons le premier principe de la thermodynamique à ce système entre les instants t et $t+\mathrm{d}t$ [11] :

$$\mathrm{d}U = w^{\text{ext}} + q\,, \text{ avec } w^{\text{ext}} = 0 \text{ et } q = \Phi(x,t)\mathrm{d}t - \Phi(x+\mathrm{d}x,t)\mathrm{d}t\,.$$

En effectuant un développement de Taylor, il vient :

$$\mathrm{d}U = -\frac{\partial \Phi}{\partial x}\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}t\,.$$

Soit u_V, l'énergie interne volumique du matériau. On a :

$$\mathrm{d}U = U(t+\mathrm{d}t) - U(t) = u_V(x,t+\mathrm{d}t)\,S\,\mathrm{d}x - u_V(x,t)\,S\,\mathrm{d}x = \left(\frac{\partial u_V}{\partial t}\right) S\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}t\,.$$

Par définition du vecteur densité de courant de chaleur :

$$\Phi(x,t) = j_Q(x,t)\,S\,.$$

On en déduit **l'équation locale de conservation de l'énergie** :

$$\boxed{\frac{\partial u_V}{\partial t} + \frac{\partial j_Q}{\partial x} = 0}$$

• En explicitant $\dfrac{\partial u_V}{\partial t}$ en fonction du champ de température, on obtient : $\dfrac{\partial u_V}{\partial t} = \mu C \dfrac{\partial T}{\partial t}$, ce qui donne finalement :

$$\boxed{\mu C \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial j_Q}{\partial x} = 0}$$

Les deux équations obtenues traduisent la conservation de l'énergie (c'est-à-dire le premier principe de la thermodynamique) sous forme locale.

Insistons sur le fait qu'elles ne sont valables que si les seuls échanges énergétiques sont de type conductif et à une dimension.

• Généralisation

Nous reprenons le cas précédent, avec ses notations, mais nous supposons cette fois que :

i) le barreau échange de l'énergie avec l'extérieur par sa surface latérale [12] (en particulier, il n'est donc plus calorifugé) ; on note $p_\Sigma(x,t)$ la puissance thermique **surfacique *fournie*** algébriquement ***par le barreau à l'extérieur***.

ii) le milieu ***reçoit*** une puissance volumique $p_V(x,t)$: on parle de terme « source » [13].

10. La longueur $\mathrm{d}x$ est bien sûr supposée très petite par rapport aux dimensions macroscopiques, mais très grande devant le libre parcours moyen.

11. La durée $\mathrm{d}t$ est très courte à l'échelle macroscopique, mais très grande devant le temps de collision.

12. Nous verrons en exercice que ces échanges peuvent être de nature convective et/ou radiative.

13. C'est par exemple le cas d'un barreau parcouru par un courant électrique, qui reçoit une puissance volumique $\vec{j}\cdot\vec{E}$.

Copyrighted material

En dehors de ces deux hypothèses, tout le reste est inchangé : en particulier, la répartition de température est toujours unidimensionnelle.

Reprenons le bilan d'énergie effectué sur la tranche de longueur dx :

$$dU = \Phi(x,t)dt - \Phi(x+dx,t)dt - p_\Sigma(x,t)d\Sigma\,dt + p_V(x,t)\,S\,dx\,dt,$$

où $d\Sigma$ désigne la surface latérale de la tranche.

En introduisant le **périmètre** L du barreau ($d\Sigma = L\,dx$) et en effectuant les mêmes opérations qu'au paragraphe précédent, on obtient :

$$\frac{\partial u_V}{\partial t} + \frac{\partial j_Q}{\partial x} = -\frac{L}{S}p_\Sigma + p_V.$$

Cette équation traduit la même idée que celle du paragraphe précédent, mais tient compte d'éventuels échanges latéraux et d'un éventuel apport d'énergie en volume.

Elle n'est pas à mémoriser, mais il importe d'être bien conscient des conditions de validité des équations manipulées.

A.3.2 - À trois dimensions

• Cas de la conduction pure

Considérons un volume fermé fixe V délimitant une région du matériau étudié.

Comme au paragraphe **A.3.1**, nous supposons que les seuls échanges énergétiques sont des transferts thermiques conductifs ; en particulier, aucun travail n'est mis en jeu[14].

14. Dans le cas d'un solide, en l'absence de « sources », c'est évident. S'il s'agit d'un fluide, le fait de supposer l'absence de convection assure l'absence de tout échange de travail.

Le système thermodynamique étudié est le contenu du volume V, délimité par la surface S fermée que l'on oriente vers l'extérieur :



• Le premier principe appliqué à ce système s'écrit :

$$\frac{dU}{dt} = \frac{\delta Q}{dt} = -\Phi,$$

où Φ est le flux thermique total à travers la surface S orientée vers l'extérieur :

$$\Phi = \iint_S \vec{j}_Q \cdot \vec{n}^{ext}\,dS.$$

• Évaluons le taux de variation de l'énergie interne $U(t)$ du système fermé[15] délimité par le volume V :

$$\frac{dU}{dt} = \frac{d}{dt}\left[\iiint_V u_V(M,t)\,d\tau\right] = \iiint_V \frac{\partial u_V}{\partial t}(M,t)\,d\tau.$$

Le volume V étant fixe, il en est de même de tous les volumes élémentaires $d\tau$ et de tous les points de mesure M[16] : la dérivée sous le signe somme est bien une dérivée partielle par rapport au temps.

15. Il est bien sûr indispensable que le système soit fermé. C'est le cas dans la mesure où il n'y a pas de convection, c'est-à-dire de mouvements d'ensemble du milieu.

16. Pour employer le vocabulaire de la mécanique des fluides, nous utilisons ici la description d'Euler, c'est-à-dire une théorie de champ.

Copyrighted material

• Enfin, il suffit d'appliquer le théorème d'Ostrogradski pour évaluer Φ :

$$\Phi = \iint_S \vec{j}_Q \cdot \vec{n}^{ext}\, dS = \iiint_V \mathrm{div}(\vec{j}_Q)\, d\tau .$$

On en déduit que :

$$\iiint_V \left[\frac{\partial u_V}{\partial t} + \mathrm{div}(\vec{j}_Q)\right] d\tau = 0 .$$

Ce résultat doit être valable pour tout volume V fermé, fixe, contenu à l'intérieur du milieu.

On en conclut que l'intégrand doit être identiquement nul en tout point et à chaque instant :

$$\boxed{\frac{\partial u_V}{\partial t} + \mathrm{div}(\vec{j}_Q) = 0}$$

C'est l'**équation locale de conservation de l'énergie** à trois dimensions dans le cas de la conduction pure.

Nous avons déjà rencontré des équations locales traduisant une loi de conservation :

i) $\frac{\partial \mu}{\partial t} + \mathrm{div}(\vec{\mu v}) = 0$: conservation de la masse (*cf.* mécanique des fluides) ;

ii) $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathrm{div}(\vec{j}) = 0$: conservation de la charge (*cf.* électromagnétisme).

Elles ont toutes la même forme : un premier terme correspondant au taux de variation dans le temps de la densité volumique de la grandeur conservée et un second terme égal à la divergence du vecteur densité de courant correspondant.

• En explicitant $\frac{\partial u_V}{\partial t}$ en fonction du champ de température, on obtient :

$$\frac{\partial u_V}{\partial t} = \mu C \frac{\partial T}{\partial t},$$

ce qui donne finalement :

$$\boxed{\mu C \frac{\partial T}{\partial t} + \mathrm{div}(\vec{j}_Q) = 0}$$ [17]

17. Dans le cas d'un gaz, les choses sont plus compliquées, sauf si l'on adopte le modèle du gaz parfait. Dans ce dernier cas :
$$\frac{\partial u_V}{\partial t} = \mu C_V \frac{\partial T}{\partial t} .$$
Il faut donc préciser, dans ce cas, de quelle capacité thermique on parle.

• **Généralisation**

Nous reprenons les hypothèses et les notations du paragraphe précédent, mais nous supposons ici que le matériau reçoit une puissance **volumique** $p_V(M,t)$.

Les sources de cette puissance fournie au milieu dans son volume ne sont pas incluses à l'intérieur du système thermodynamique étudié.

En reprenant le raisonnement mené ci-dessus, mais en y incluant cette nouvelle contribution, on obtient :

$$\frac{dU}{dt} = \iiint_V \frac{\partial u_V}{\partial t}(M,t)\, d\tau = -\iint_S \vec{j}_Q \cdot \vec{n}^{ext}\, dS + \iiint_V p_V(M,t)\, d\tau .$$

On aboutit comme précédemment à l'équation locale :

$$\boldsymbol{\frac{\partial u_V}{\partial t} + \mathrm{div}(\vec{j}_Q) = p_V .}$$

Copyrighted material

A.4. Équation de la chaleur

Nous allons ici établir l'équation de la diffusion thermique (couramment appelée « équation de la chaleur » par les mathématiciens), en étudier les propriétés essentielles et poser le difficile problème de sa résolution.

• Nous nous plaçons d'emblée à trois dimensions et nous supposons que **les seuls échanges énergétiques sont des transferts thermiques conductifs**.

L'équation de la chaleur est l'équation aux dérivées partielles qui régit la répartition de température $T(x, y, z, t)$.

Comme pour les autres phénomènes de transport (sur lesquels nous allons revenir), elle résulte du couplage de :
1) l'équation locale de conservation de l'énergie ;
2) la loi empirique de Fourier.

Nous remplaçons le vecteur densité de courant de chaleur par son expression donnée par la loi de Fourier, $\vec{j}_Q = -\kappa \overrightarrow{\text{grad}}(T)$, dans l'équation locale de conservation de l'énergie, ce qui donne :

$$\mu C \frac{\partial T}{\partial t} - \text{div}\left(\kappa \overrightarrow{\text{grad}}(T)\right) = 0 .$$

Supposons de plus que la conductivité thermique est constante dans le domaine de température envisagé. Nous obtenons l'**équation de la chaleur** :

$$\boxed{\frac{\partial T}{\partial t} = D_{th} \Delta T}$$

où nous avons posé $D_{th} = \dfrac{\kappa}{\mu C}$

et où ΔT désigne le laplacien de la température[18].

18. Nous en rappelons l'expression en coordonnées cartésiennes :
$$\Delta T = \text{div}(\overrightarrow{\text{grad}}(T)) = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}.$$

Définition 3

Le coefficient $D_{th} = \dfrac{\kappa}{\mu C}$ est appelé **coefficient de diffusion thermique** ou **diffusivité thermique**.
Comme tout coefficient de diffusion, il s'exprime en $\mathbf{m^2 \cdot s^{-1}}$.

B. Diffusion de particules

Intéressons-nous maintenant au phénomène de diffusion de particules (ou encore : diffusion de matière). De même que la diffusion thermique désigne le transport d'énergie thermique sans mouvement macroscopique du milieu, **on appelle diffusion de matière un transport de matière sans mouvement du milieu support**.

Ainsi, l'encre déposée à la surface d'un buvard va diffuser de manière à occuper le maximum d'espace : **la diffusion tend en général à réduire les inhomogénéités**. En revanche, l'encre injectée dans de l'eau sera la plupart du temps « convectée » pour l'essentiel, c'est-à-dire transportée par le fait même du mouvement du fluide. En effet, il est très difficile de s'affranchir de la convection dans les fluides. En revanche, **on observera de la diffusion pure dans les solides**.

Copyrighted material

Dans toute la suite, nous ne considérons que des phénomènes de diffusion pure, exempts de convection, conformément au programme.

B.1. La loi de Fick

B.1.1 - Le vecteur densité de courant de particules

Comme pour la diffusion thermique, on introduit un vecteur densité de courant de particules qui est défini par l'intermédiaire de son flux.

Considérons une surface S orientée selon la normale unitaire $\vec{n}$. Soit δN le nombre de particules traversant algébriquement la surface S pendant l'intervalle de temps dt.



Par définition du vecteur densité de courant $\vec{j}_N$ de particules[19], on a :

$$\delta N = \left(\iint_S \vec{j}_N \cdot \vec{n} dS \right) dt$$

δN	nombre de particules (sans dimension)
$\vec{j}_N$	vecteur densité de courant ($m^{-2} \cdot s^{-1}$)
dS	surface élémentaire (m^2)
dt	durée (s)

19. Ainsi noté pour éviter toute confusion avec le vecteur densité de courant électrique $\vec{j}$.

B.1.2 - La densité particulaire $n(\vec{r}, t)$[20]

• Comme dans le cas de la diffusion thermique, les échanges de particules par diffusion ne peuvent avoir lieu que si le milieu n'est pas homogène. Nous avons vu que les inhomogénéités de température étaient le « moteur » de la diffusion thermique. Quelle grandeur joue ce rôle dans le cas de la diffusion de particules ?

Nous savons d'après l'expérience que les particules diffusent des régions les plus concentrées vers les régions les moins concentrées. Un bon candidat pour mesurer la « concentration » en particules diffusantes est d'évidence la « densité particulaire » $n(\vec{r}, t)$, qui n'est autre que le **nombre de particules par unité de volume**, défini à **l'échelle mésoscopique**. La densité particulaire s'exprime en m^{-3} [21].

• En l'absence de champ extérieur, une inhomogénéité de densité particulaire implique que le système est hors d'équilibre[22]. Nous supposons toutefois que nous sommes au voisinage de l'équilibre thermodynamique : il y a donc **équilibre thermodynamique local**, c'est-à-dire qu'un élément de volume de taille **mésoscopique** est à l'équilibre thermodynamique[23]. En revanche, deux éléments de volumes mésoscopiques distincts présenteront *a priori* des densités particulaires différentes : il n'y a pas équilibre thermodynamique global.

20. Encore appelée concentration.

21. En chimie, les concentrations s'expriment usuellement en mol · L^{-1}. Cela revient évidemment au même.

22. En présence d'un champ extérieur (par exemple le champ de pesanteur), l'équilibre peut correspondre à une répartition de matière inhomogène. Nous excluons ce cas du cours, conformément au programme.

23. Ce qui nous permet de définir sans ambiguïté la densité particulaire $n(\vec{r}, t)$ attachée à l'élément de volume centré sur le point $\vec{r}$.

B.1.3 - La loi empirique de Fick

• Si la densité particulaire est uniforme, c'est-à-dire si $\overrightarrow{\text{grad}}(n) = \vec{0}$, on est à l'équilibre thermodynamique global. Il n'y a pas de transport diffusif de matière puisqu'il n'y a pas d'inhomogénéité : $\vec{j}_N = \vec{0}$.

Copyrighted material

• En revanche, si la densité particulaire n'est pas uniforme, c'est-à-dire si $\overrightarrow{\text{grad}}(n) \neq \vec{0}$, il y a des échanges de matière par diffusion dans le milieu, les particules diffusant des régions les plus concentrées vers les régions les plus diluées.

Loi 2

Si l'on est **au voisinage de l'équilibre thermodynamique**, c'est-à-dire si le gradient de densité particulaire n'est pas trop grand, et si le milieu est isotrope[24], le vecteur densité de courant de particules est proportionnel au gradient de concentration, et de sens opposé :

$$\vec{j}_N = -D\,\overrightarrow{\text{grad}}(n).$$

C'est la **loi de Fick**.

24. *Cf.* la remarque 5 du § A.2.3.

Comme la loi de Fourier, il s'agit d'une loi empirique au domaine de validité restreint ; ce n'est nullement une loi universelle, contrairement par exemple aux principes de la thermodynamique.

La constante D est positive et est appelée **diffusivité** ou **coefficient de diffusion** de l'espèce diffusante, dans le milieu support. Une analyse dimensionnelle de la loi de Fick indique que D s'exprime en $m^2 \cdot s^{-1}$. Elle dépend de l'espèce diffusante, mais aussi du matériau au sein duquel s'effectue la diffusion. En voici quelques ordres de grandeur dans les conditions normales de température et de pression :

$$D_{\text{particules-gaz}} \approx 10^{-5}\ m^2 \cdot s^{-1} ; D_{\text{particules-liquide}} \approx 10^{-9}\ m^2 \cdot s^{-1} ;$$
$$D_{\text{particules-solide}} \approx 10^{-30}\ m^2 \cdot s^{-1}.$$

On constate que l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion est beaucoup plus faible dans les solides que dans les liquides, et nettement plus faible dans les liquides que dans les gaz[25].

Le coefficient de diffusion d'une espèce dépend en principe de sa concentration. Il se trouve que l'on peut le plus souvent négliger l'influence de la concentration sur D : dans ce cas, la loi de Fick, tout comme la loi de Fourier, est une loi de transport linéaire.

25. Ne perdons toutefois pas de vue que la mesure d'un coefficient de diffusion est beaucoup plus délicate dans un fluide que dans un solide à cause de la convection dont il faut s'affranchir.

B.2. L'équation de conservation de la matière

Ainsi que nous l'avons vu à propos de la diffusion thermique, il est nécessaire de **coupler la loi empirique de transport linéaire** (en l'occurrence la loi de Fick) avec une **loi universelle** traduisant la conservation de la quantité transportée, en l'occurrence la quantité de matière, c'est-à-dire le nombre de particules. Cette idée est absolument générale ; nous y reviendrons de manière synthétique au paragraphe C du présent chapitre.

Nous reprenons le raisonnement effectué au paragraphe A.3 à propos de l'énergie.

Considérons un volume fermé fixe V délimitant une région du matériau support au sein duquel a lieu la diffusion[26]. Ce volume est délimité par une surface fermée S que nous orientons vers l'extérieur. Effectuons un bilan sur le contenu du volume V traduisant la conservation de la matière.

26. Rappelons que, par définition de la diffusion, ledit matériau est au repos.



Copyrighted material

• Soit $N(t)$ le nombre de particules diffusantes présentes dans le volume V à l'instant t.

Par définition de la densité particulaire, on peut écrire :

$$N(t) = \iiint_V n(\vec{r},t)\,d\tau,$$

où $d\tau$ est un volume mésoscopique centré sur le point $\vec{r}$.

Le volume V étant fixe, de même que le vecteur position $\vec{r}$ et le volume élémentaire $d\tau$, la dépendance de $N(t)$ par rapport au temps est uniquement due à la dépendance explicite par rapport au temps de la fonction $n(\vec{r},t)$. On peut donc écrire :

$$\frac{dN}{dt} = \frac{d}{dt}\left[\iiint_V n(\vec{r},t)\,d\tau\right] = \iiint_V \frac{\partial n}{\partial t}(\vec{r},t)\,d\tau.$$

• Évaluons maintenant le nombre δN_S de particules traversant algébriquement la surface S orientée vers l'extérieur, pendant le temps dt. Par définition du vecteur $\vec{j}_N$, on peut écrire :

$$\delta N_S = \left(\iint_S \vec{j}_N \cdot \vec{n}_{ext} dS\right) dt,$$

ce que le théorème d'Ostrogradski permet de réécrire sous la forme :

$$\delta N_S = \left(\iiint_V \operatorname{div}(\vec{j}_N)\,d\tau\right) dt.$$

• Supposons, en outre, que les particules diffusantes que nous considérons sont créées à raison de σ[27] par unité de volume et de temps[28]. Le nombre de particules créées pendant dt dans le volume V vaut donc :

$$\delta N_C = \left(\iiint_V \sigma(\vec{r},t)\,d\tau\right) dt.$$

• Écrivons maintenant **la conservation du nombre de particules** :

$$\boxed{\frac{dN}{dt} = -\frac{\delta N_S}{dt} + \frac{\delta N_C}{dt}}$$ [29]

En remplaçant chaque terme par son expression, on obtient :

$$\iiint_V \left[\frac{\partial n}{\partial t} + \operatorname{div}(\vec{j}_N) - \sigma\right] d\tau = 0.$$

Ce résultat doit être vrai quel que soit le volume d'intégration V pourvu qu'il soit fermé et fixe. Cela entraîne que l'intégrand est nul en tout point $\vec{r}$ à tout instant t :

$$\boxed{\frac{\partial n}{\partial t} + \operatorname{div}(\vec{j}_N) = \sigma}$$

Ce résultat est l'**équation locale de conservation de la matière**, et prend une forme analogue à la forme rencontrée pour l'équation locale de conservation de l'énergie au paragraphe A.3.2.

27. Nous entendons l'adjectif « créées » au sens algébrique du terme. S'il y a effectivement création de particules, $\sigma > 0$. S'il y a absorption de particules, $\sigma < 0$.

28. Concrètement, des particules peuvent être créées (produits) ou absorbées (réactifs) au cours d'une réaction chimique ayant lieu au sein du milieu support.

29. Nous invitons instamment le lecteur à s'assurer de l'exactitude des signes attribués aux termes de flux et de création, en considérant séparément un terme, puis l'autre, et en faisant preuve de bon sens !

Copyrighted material

• **En l'absence de terme de création,** ce que nous supposons dans toute la suite, l'**équation locale de conservation de la matière** s'écrit simplement :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \text{div}\,(\vec{j}_N) = 0$$

B.3. L'équation de diffusion

Nous faisons ici l'hypothèse de **l'absence de terme de création de particules.**
Il s'agit maintenant d'établir l'équation aux dérivées partielles qui régit la densité particulaire $n(\vec{r},t)$.

Comme dans le cas de la diffusion thermique, elle résulte du couplage de :
1) l'équation locale de conservation de la matière ;
2) la loi empirique de Fick, traduisant le transport des particules.

Nous remplaçons le vecteur densité de courant de particules par son expression donnée par la loi de Fick, $\vec{j}_N = -D\overrightarrow{\text{grad}}\,(n)$, dans l'équation locale de conservation de la matière :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \text{div}\,(-D\overrightarrow{\text{grad}}\,n) = 0.$$

Si l'on suppose que le coefficient de diffusion est constant dans le domaine des concentrations envisagées, on obtient l'équation de la diffusion :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\Delta n$$

où Δ désigne l'opérateur laplacien.
Contrairement au cas de la diffusion thermique pour laquelle les coefficients de transport κ et de diffusion D_{th} sont distincts, un seul et unique coefficient D caractérise le transport diffusif de matière.
Rappelons que comme tout coefficient de diffusion, D s'exprime en $m^2 \cdot s^{-1}$.

C. Vue d'ensemble des différents phénomènes de transport diffusif

Nous nous proposons de comparer les différents phénomènes de transport au programme :
– la diffusion de particules ;
– la diffusion thermique ;
– la diffusion de quantité de mouvement (ou viscosité)[30] ;
– la conduction électrique[31].

30. *Cf.* cours de mécanique des fluides.

31. *Cf.* programme de première année.

C.1. Premier point de vue : lois de transport linéaires

Dans chacun des cas précédents, il y a transport d'une grandeur extensive.
Ce transport est caractérisé par un vecteur densité de courant.
Le vecteur densité de courant est lié à la cause du transport – l'inhomogénéité d'une grandeur intensive – par l'intermédiaire d'une loi empirique linéaire.

Copyrighted material

	Loi de Fourier	Loi de Fick	Loi d'Ohm[32]	Loi de Newton[33]
Grandeur transportée	Énergie interne $[J] = [W \cdot s]$	Particules [sans dim.]	Charge $[C] = [A \cdot s]$	Quantité de mouvement $[kg \cdot m \cdot s^{-1}]$
Densité de courant	$\vec{j}_Q$ $[W \cdot m^{-2}]$	$\vec{j}_n$ $[s^{-1} \cdot m^{-2}]$	$\vec{j}$ $[A \cdot m^{-2}]$	$\frac{\vec{dF}_{tan}}{dS}$ $[kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2}]$[34]
Cause du transport	$\overrightarrow{grad}(T) \neq \vec{0}$	$\overrightarrow{grad}(n) \neq \vec{0}$[35]	$\overrightarrow{grad}(V) \neq \vec{0}$[36]	$\frac{\partial \vec{v}}{\partial y} \neq \vec{0}$
Coefficient de transport	κ conductivité thermique $[W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}]$	D coefficient de diffusion de particules $[m^2 \cdot s^{-1}]$	σ conductivité électrique $[\Omega^{-1} \cdot s^{-1}]$	η viscosité dynamique $[Pl] = [kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}]$
Loi de transport	$\vec{j}_Q = -\kappa \overrightarrow{grad}(T)$	$\vec{j}_n = -D \overrightarrow{grad}(n)$	$\vec{j} = -\sigma \overrightarrow{grad}(V)$	$\frac{\vec{dF}_{tan}}{dS} = -\eta \frac{\partial \vec{v}}{\partial y}$[37]

32. Pour la conduction électrique, nous nous plaçons ici exclusivement **en régime permanent**.

33. Conformément au programme de mécanique des fluides de deuxième année, nous nous limitons ici au cas **d'un écoulement incompressible d'un fluide newtonien**, dont le champ des vitesses est : $\vec{v}(x, y, z, t) = v(y, t)\vec{u}_x$ (écoulement plan de Couette).

34. Il s'agit de la contrainte tangentielle, encore appelée contrainte visqueuse, ou contrainte de cisaillement ; une **contrainte** est une force par unité de surface et est bien homogène à une quantité de mouvement par unité de surface et de temps, c'est-à-dire à un flux de quantité de mouvement par unité de surface.

35. n désigne la densité particulaire et s'exprime en m^{-3}.

36. Il est essentiel d'être en régime strictement permanent, et pas seulement dans l'Approximation des Régimes Quasi Stationnaires, sans quoi la cause du transport, c'est-à-dire le champ électrique, s'écrit :

$$\vec{E} = -\overrightarrow{grad}(V) - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}.$$

37. La force tangentielle $\vec{dF}_{tan}$ est ici la force de viscosité exercée par le fluide se trouvant « sous » la surface dS sur le fluide se trouvant « au-dessus » de dS.

C.2. Deuxième point de vue : équations de diffusion

Nous poursuivons ici l'étude comparative des différents phénomènes de transport en mettant l'accent sur l'aspect « diffusion ».

	Diffusion thermique	Diffusion de particules	Diffusion de quantité de mouvement (viscosité)
Loi empirique de transport	Loi de Fourier $\vec{j}_Q = -\kappa \overrightarrow{grad}(T)$	Loi de Fick $\vec{j}_n = -D \overrightarrow{grad}(n)$	Loi de Newton $\frac{\vec{dF}_{tan}}{dS} = -\eta \frac{\partial \vec{v}}{\partial y}$[38] (écoulement plan de Couette)
Coefficient de transport	κ conductivité thermique $[W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}]$	D coefficient de diffusion de particules $[m^2 \cdot s^{-1}]$	η viscosité dynamique $[Pl] = [kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}]$
Loi de conservation	Conservation de l'énergie *(premier principe)*	Conservation de la matière	Conservation de la quantité de mouvement *(théorème du centre de masse)*

38. Ou, de manière équivalente :

$$\vec{f}_{V,visc} = \eta \Delta \vec{v},$$

$\vec{f}_{V,visc}$ désignant la résultante des forces de viscosité subies par l'unité de volume.

Copyrighted material

Hidden page

Hidden page

D.4. Conditions initiales et conditions aux limites

La résolution de l'équation de diffusion est un problème complexe, admettant une grande variété de solutions analytiques ou numériques.

Dans tous les cas, l'équation de diffusion est une équation aux dérivées partielles d'ordre un par rapport au temps et d'ordre deux par rapport aux variables d'espace. Les dépendances temporelle et spatiale sont donc couplées.

Plaçons-nous à une dimension pour simplifier : $\frac{\partial f}{\partial t} = D\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}$, où $f(x,t)$ décrit le processus de diffusion envisagé.
La détermination complète de la fonction $f(x,t)$ dans l'intervalle $[0,L]$ nécessite de connaître :

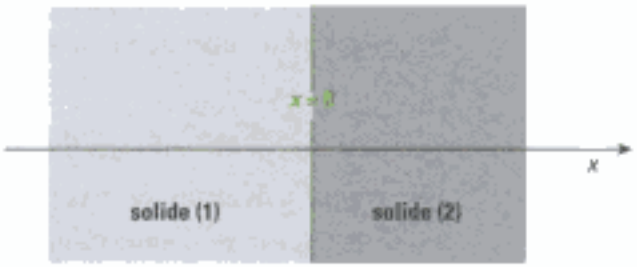
– une condition **initiale**, en général du type $f(x,t=0)$ pour tout $x \in [0,L]$;

– deux conditions aux **limites** en $x = 0$ et $x = L$ pour tout t : par exemple, $f(0,t)$ **et** $f(L,t)$; ou encore $f(0,t)$ **et** $\frac{\partial f}{\partial x}(L,t)$…

Nous allons donner deux exemples courants de conditions aux limites, dans le cas de la diffusion thermique.

D.5. Premier exemple de conditions aux limites : contact thermique solide - solide

Considérons deux solides (1) et (2) de conductivités thermiques κ_1 et κ_2, présentant une interface confondue avec le plan $x = 0$.



Nous supposons le problème unidimensionnel, c'est-à-dire que le champ de température est de la forme $T_1(x,t)$ dans le solide (1), et de la forme $T_2(x,t)$ dans le solide (2).

Écrivons les deux conditions aux limites vérifiées par les deux fonctions $T_1(x \leqslant 0, t)$ et $T_2(x \geqslant 0, t)$ en $x = 0$.

• **Continuité du flux thermique en $x = 0$:** cela traduit la conservation de l'énergie. Cette condition aux limites s'écrit : $\Phi_1(x = 0^-, t) = \Phi_2(x = 0^+, t)$, c'est-à-dire :

$$\kappa_1\left(\frac{\partial T_1}{\partial x}\right)(x = 0^-, t) = \kappa_2\left(\frac{\partial T_2}{\partial x}\right)(x = 0^+, t)$$

• **Continuité éventuelle de la température en $x = 0$:** cette condition traduit **l'hypothèse du contact parfait**, ce qui revient le plus souvent à supposer qu'il n'y a pas de couche d'air entre les deux solides[42]. Dans ce cas, on a :

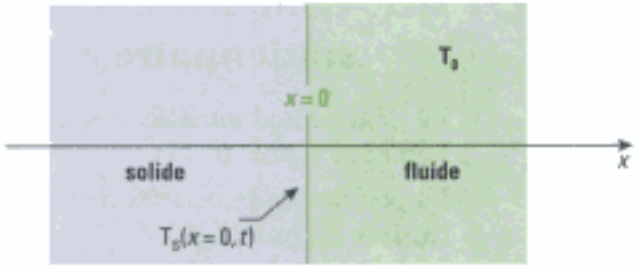
$$T_1(x = 0^-, t) = T_2(x = 0^+, t)$$

42. L'air étant mauvais conducteur de la chaleur, la présence d'une couche d'air même mince entre les deux solides impliquerait une discontinuité de température entre les deux solides, la couche d'air assurant le raccordement entre les deux.

Copyrighted material

D.6. Deuxième exemple de conditions aux limites : contact thermique solide - fluide

• Considérons un solide de conductivité thermique κ et un fluide en contact par l'intermédiaire du plan $x = 0$:



Les transferts thermiques entre un solide et un fluide peuvent en général être décrits par la loi empirique de Newton[43] :

la puissance surfacique fournie par le solide au fluide est donnée par

$$p_\Sigma = h\,[T_S(x = 0, t) - T_0]\,,$$

où $T_S(x = 0, t)$ désigne la température du solide à l'interface,
T_0 désigne la température moyenne du fluide[44],
h est un coefficient positif s'exprimant en $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ [45].

• Écrivons alors la condition aux limites à l'interface : comme dans l'exemple précédent, il y a continuité du flux thermique. Par conséquent :

$$\boxed{-\kappa\left(\frac{\partial T_S}{\partial x}\right)(x = 0, t) = h\,[T_S(x = 0, t) - T_0]}$$

43. Cette loi ne figure pas au programme des filières PC et PSI.

44. Ce qui suppose l'existence d'un brassage efficace du fluide par convection.

45. h est d'autant plus grand que la convection est plus efficace. À la limite, si h tend vers l'infini, la température de la surface du solide est égale à la température du fluide : il y a « contact parfait ».

E. Conduction thermique en régime permanent

E.1. Conduction thermique et conduction électrique en régime stationnaire

• En régime stationnaire, l'équation de conservation de l'énergie s'écrit :

$$\boxed{\mathrm{div}\,(\vec{j}_Q) = 0}.$$

Le vecteur densité de courant de chaleur est à flux conservatif ; autrement dit : le flux thermique est constant le long d'un tube de courant thermique. Nous allons y revenir.

Si la conductivité thermique peut être considérée comme constante, le couplage de l'équation précédente avec la loi de Fourier donne l'équation de Laplace, qui régit le champ de température en régime permanent :

$$\boxed{\Delta T = 0}$$

• La conduction électrique est régie exactement par les mêmes équations en **régime permanent** : $\mathrm{div}\left(\vec{j}\right) = 0$ avec $\vec{j} = -\sigma\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}(V)$, ce qui donne également l'équation de Laplace : $\Delta V = 0$.

Copyrighted material

Le parallèle est donc complet entre les deux **en régime stationnaire** (pourvu que l'on puisse négliger les variations de la conductivité thermique avec la température).

Nous allons d'ailleurs voir que les outils de l'électrocinétique des régimes permanents sont transposables à la conduction thermique en régime permanent.

E.2. Conduction thermique en régime stationnaire et conditions initiales

En régime stationnaire, l'équation de la chaleur se réduit à l'équation de Laplace : $\Delta T = 0$.

La résolution de cette équation suppose de **connaître les conditions aux limites** du problème.

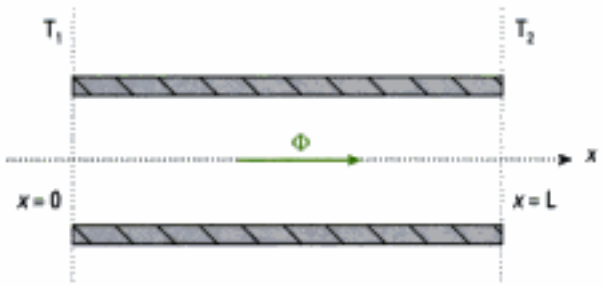
En revanche, **il n'est plus nécessaire de spécifier des conditions initiales** : en effet, nous sommes en régime permanent forcé, ce qui veut dire notamment que l'on suppose tout régime transitoire « éteint », ce qui veut dire encore que le milieu a « oublié » les conditions initiales.

Nous ne cherchons donc pas la solution « générale » de l'équation de la chaleur : « régime transitoire + régime permanent forcé ». Nous ne nous intéressons qu'à la solution particulière correspondant au régime stationnaire.

Par conséquent, il n'y a pas lieu de s'intéresser à des conditions initiales.

E.3. Notion de conductance thermique

Nous nous limitons à un problème de **conduction pure** à **une dimension**. Par exemple, nous considérons un barreau cylindrique de section S, calorifugé sur ses parois latérales, dont les extrémités sont maintenues aux températures T_1 et T_2 constantes :



• Répartition de température

En régime stationnaire et à une dimension, la répartition de température $T(x)$ est régie par l'équation de Laplace à une dimension :

$$\frac{d^2T}{dx^2} = 0$$

On en déduit que : $T(x) = Ax + B$.

Écrivons les deux conditions aux limites : $\begin{cases} T(0) = T_1 = B \\ T(L) = T_2 = AL + B. \end{cases}$

On en déduit :

$$T(x) = \left(\frac{T_2 - T_1}{L}\right)x + T_1$$

Copyrighted material

• **Flux thermique**

Écrivons la loi de Fourier :

$$\vec{j}_Q = -\kappa \frac{dT}{dx}\vec{u}_x = \kappa \frac{T_1 - T_2}{L}\vec{u}_x .$$

Nous constatons que le vecteur densité de courant est uniforme, ce que nous attendions, car en régime stationnaire, l'équation locale de conservation de l'énergie s'écrit :

$$\text{div}(\vec{j}_Q) = \frac{\partial j_Q}{\partial x} = 0.$$

Le flux thermique est donc indépendant de la section considérée, ce qui traduit le fait que le vecteur $\vec{j}_Q$ est à flux conservatif :

$$\boxed{\Phi = j_Q S = \frac{\kappa S}{L}(T_1 - T_2)}$$

Nous constatons que le flux Φ est proportionnel à la différence de température $T_1 - T_2$.

• **Conductance thermique et résistance thermique**

Nous allons exploiter ici complètement l'analogie entre la conduction thermique et la conduction électrique en régime permanent :

$\vec{j}_Q = -\kappa \overrightarrow{\text{grad}}(T)$	$\vec{j} = -\sigma \overrightarrow{\text{grad}}(V)$
κ	σ
T	V
$\Phi = \iint_S \vec{j}_Q \cdot \vec{n}\, dS$	$I = \iint_S \vec{j} \cdot \vec{n}\, dS$

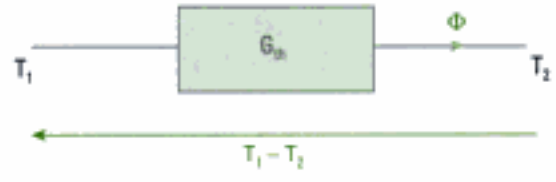
D'où la définition de la conductance thermique G_{th} et de la résistance thermique R_{th} du barreau :

$$\boxed{G_{th} = \frac{1}{R_{th}} = \frac{\Phi}{T_1 - T_2}}$$

par analogie avec la résistance et la conductance électriques d'un conducteur ohmique :

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{V_1 - V_2}.$$

Il est utile de dessiner un schéma électrique équivalent du conducteur thermique :



Dans le cas envisagé ici, la conductance thermique du barreau a pour expression :

$$\boxed{G_{th} = \frac{1}{R_{th}} = \frac{\kappa S}{L}}$$

expression qui est en tout point analogue à celle de la conductance électrique d'un conducteur ohmique cylindrique :

$$G = \frac{1}{R} = \frac{\sigma S}{L}.$$

Copyrighted material

• Conductance thermique associée à une interface solide - fluide

Dans le cas d'une interface solide - fluide, si le transfert thermique peut être décrit par la loi linéaire de Newton, on peut aussi attribuer une conductance thermique à cette interface.

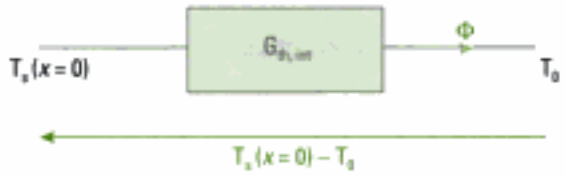
En reprenant les notations du paragraphe **D.6,** le flux thermique traversant la surface S de l'interface du solide vers le fluide s'écrit :

$$\Phi = hS[T_S(x=0) - T_0].$$

Ce flux est proportionnel à la différence de température $T_S(x=0) - T_0$. Il est donc possible de définir la conductance associée à l'interface par :

$$G_{th,int} = \frac{1}{R_{th,int}} = \frac{\Phi}{T_S(x=0) - T_0}.$$

Le schéma électrique équivalent est :



L'expression de la conductance thermique est :

$$G_{th,int} = \frac{1}{R_{th,int}} = hS.$$

E.4. Association de résistances thermiques

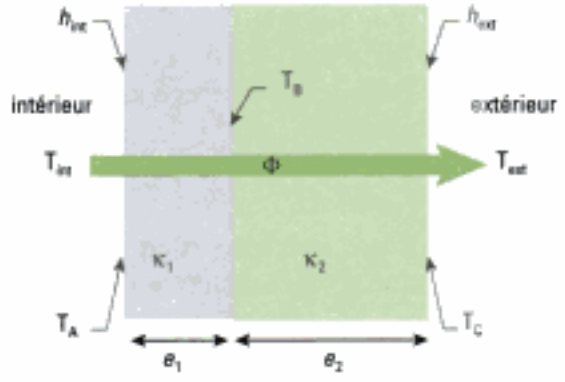
Nous allons montrer, sur deux exemples que les associations en série et en parallèle de résistances thermiques suivent les mêmes lois qu'en électrocinétique des régimes permanents, ce qui n'est pas surprenant.

E.4.1 - Association en série

Considérons un mur de surface S constitué d'une couche d'isolant (conductivité κ_1, épaisseur e_1) et du mur proprement dit (conductivité κ_2, épaisseur e_2).

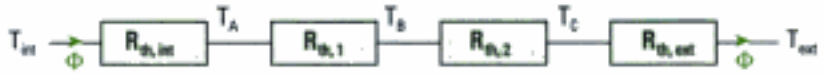
On associe à l'interface air intérieur – isolant le coefficient de Newton h_{int} et à l'interface air extérieur – mur le coefficient de Newton h_{ext}.

Soit T_{int} la température intérieure et T_{ext} la température extérieure. Nous avons introduit les températures intermédiaires T_A, T_B, T_C indiquées sur le schéma par souci de clarté.



Copyrighted material

Représentons le schéma électrique équivalent à l'ensemble :



$$\text{avec} \begin{cases} R_{th,int} = \dfrac{T_{int} - T_A}{\Phi} = \dfrac{1}{h_{int} S} \\ R_{th,1} = \dfrac{T_A - T_B}{\Phi} = \dfrac{e_1}{\kappa_1 S} \\ R_{th,2} = \dfrac{T_B - T_C}{\Phi} = \dfrac{e_2}{\kappa_2 S} \\ R_{th,ext} = \dfrac{T_C - T_{ext}}{\Phi} = \dfrac{1}{h_{ext} S} \end{cases}.$$

Ces quatre résistances thermiques sont montées en série puisque le flux qui les traverse leur est commun. En écrivant la « loi des branches », on obtient :

$$\begin{aligned} T_{int} - T_{ext} &= (T_{int} - T_A) + (T_A - T_B) + (T_B - T_C) + (T_C - T_{ext}) \\ &= [R_{th,int} + R_{th,1} + R_{th,2} + R_{th,ext}]\,\Phi. \end{aligned}$$

On en déduit la résistance thermique équivalente :

$$R_{th}^{éq} = \frac{T_{int} - T_{ext}}{\Phi} = R_{th,int} + R_{th,1} + R_{th,2} + R_{th,ext}$$

Propriété 1

Les résistances thermiques montées **en série** s'ajoutent.

E.4.2 - Association en parallèle

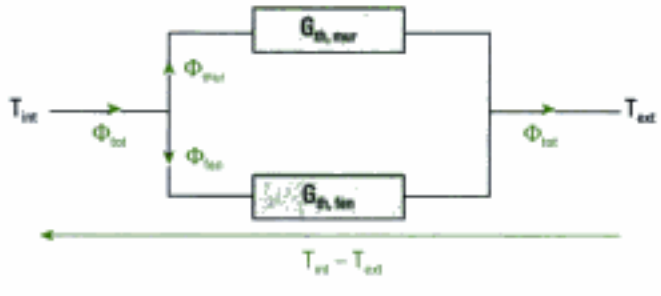
Considérons maintenant un mur de conductance thermique globale $G_{th,mur}$ percé d'une fenêtre de conductance thermique globale $G_{th,fen}$[46].

Soit Φ_{mur} le flux thermique traversant le mur et Φ_{fen} le flux thermique traversant la fenêtre. Comme précédemment, T_{int} désigne la température intérieure et T_{ext} la température extérieure. Les flux s'écrivent :

$$\Phi_{mur} = G_{th,mur}(T_{int} - T_{ext}) \quad \text{et} \quad \Phi_{fen} = G_{th,fen}(T_{int} - T_{ext}).$$

Comme on est en régime permanent, le vecteur densité de courant thermique est à flux conservatif, ce qui implique notamment que le flux thermique total Φ_{tot} traversant l'association du mur et de la fenêtre soit égal à la somme de Φ_{mur} et de Φ_{fen} : c'est la loi des nœuds.

Cette fois-ci, on peut dire que le mur et la fenêtre sont montés en parallèle car c'est la différence de température qui leur est commune.
On peut donc représenter le schéma électrique équivalent :



46 Ces deux conductances globales incluent les effets conductifs purs et les transferts conducto-convectifs se produisant aux interfaces avec l'air.

Copyrighted material

La loi des nœuds s'écrit :

$$\Phi_{tot} = \Phi_{mur} + \Phi_{fen} = [G_{th,mur} + G_{th,fen}](T_{int} - T_{ext}),$$

ce qui donne la conductance thermique équivalente :

$$G_{th}^{éq} = \frac{\Phi_{tot}}{T_{int} - T_{ext}} = G_{th,mur} + G_{th,fen}.$$

Propriété 2

Les conductances thermiques montées **en parallèle** s'ajoutent.

Copyrighted material

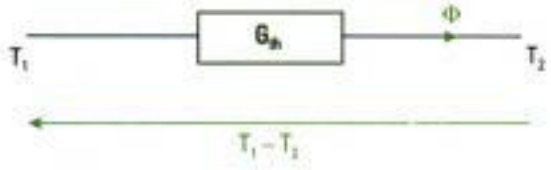
Hidden page

✓ **Conductance thermique en régime permanent**

En régime permanent et à **une dimension**, on peut utiliser le formalisme des **conductances thermiques** (utilisable pour des transferts thermiques **linéaires**) :

$$G_{th} = \frac{1}{R_{th}} = \frac{\Phi}{T_1 - T_2},$$

avec un schéma électrique équivalent :



Mise en œuvre

Méthode n°1

Comment exploiter la relation entre le temps et la distance caractéristiques de la diffusion ?

On considère un phénomène de diffusion dont on connaît la valeur du coefficient D.

→ Savoir faire

❶ Modéliser la géométrie du problème.

❷ Identifier clairement la dimension pertinente L par rapport au problème posé.

❸ Écrire la relation correspondante entre le temps caractéristique τ et cette dimension :

$$\tau = \frac{L^2}{D}, \text{ avec D coefficient de diffusion.}$$

→ Application 1

Temps de cuisson d'une dinde

Soit une dinde de Noël, pesant 3,5 kg, à faire cuire. L'an passé, la dinde pesait 2,5 kg et était (bien) cuite au bout de 1 heure et 30 minutes. On suppose que toutes les dindes ont les mêmes conductivité thermique, capacité thermique et masse volumique.

1) Trouver la loi de variation liant le temps de cuisson avec la masse de la dinde à cuire. Déterminer le temps de cuisson de la dinde de 3,5 kg.

2) Que pensez-vous des lois de cuisson du type « tant de minutes par kilo » généralement proposées par les manuels de cuisine ? En suivant une telle loi, les dindes sont-elles trop ou trop peu cuites ?

3) Traiter le cas d'une tarte et d'une merguez. Que pensez-vous des résultats obtenus ?

Solution

1) ❶ La cuisson s'opère par diffusion de la chaleur dans la masse de la dinde. La première chose à faire est d'écrire une hypothèse sur la « géométrie » de la dinde. Pour simplifier, nous supposons les dindes sphériques (approximation très grossière !).

❷ La distance caractéristique sur laquelle se fait la diffusion est, dans le cas de la géométrie sphérique, le rayon R de la sphère.

Copyrighted material

❸ Par conséquent, le temps t de cuisson sera donné par :

$$t \approx \frac{R^2}{D_{th}},$$

où D_{th} est le coefficient de diffusion thermique moyen de la dinde.

Il reste à relier le temps de cuisson à la masse de l'objet à cuire.

En supposant la dinde homogène et sphérique, sa masse est donnée par :

$$m = \mu \frac{4}{3} \pi R^3, \text{ où } \mu \text{ est la masse volumique.}$$

On en déduit que R est proportionnel à $m^{\frac{1}{3}}$, donc que **le temps t de cuisson est proportionnel à $m^{\frac{2}{3}}$.**

· Puisque l'on suppose toutes les dindes identiques, le coefficient de proportionnalité est le même pour toutes les dindes.

On a donc la loi suivante :

$$\boxed{\frac{t_2}{t_1} = \left(\frac{m_2}{m_1}\right)^{\frac{2}{3}}}$$

Numériquement, le temps de cuisson de la dinde de 3,5 kg doit donc être 1 h 53 min.

2) En adoptant une loi de cuisson linéaire (c'est-à-dire « tant de minutes par kilogramme »), le temps de cuisson serait 2 h 06 min.

La dinde serait certainement trop cuite !

3) · **Géométrie de type « tarte »**

❶ Soit une tarte de rayon R et d'épaisseur h (on suppose $h \ll R$).

❷ La distance caractéristique du phénomène de diffusion est maintenant, vu l'hypothèse $h \ll R$, l'épaisseur h.

❸ Donc on a la loi :

$$t \approx \frac{h^2}{D_{th}}.$$

Or, la masse de la tarte est donnée par :

$$m = \mu \pi R^2 h.$$

À condition d'utiliser des moules de rayon constant, la masse est proportionnelle à l'épaisseur.

Donc le temps de cuisson est proportionnel au carré de la masse :

$$\boxed{t \propto m^2}$$

⚠ Cette loi peut sembler surprenante. Il ne faut pas perdre de vue que R doit être constant. En particulier, si on multiplie la masse par 4 et le rayon par 2, l'épaisseur est constante : le temps de cuisson doit être le même dans les deux cas !

· **Géométrie de type « merguez »**

❶ Considérons une merguez de longueur L et de rayon a, avec $a \ll L$.

❷ La distance caractéristique du phénomène de diffusion est maintenant, vu l'hypothèse $a \ll L$, le rayon a.

❸ Donc on a la loi :

$$t \approx \frac{a^2}{D_{th}}.$$

Or, la masse de la merguez est donnée par : $m = \mu \pi a^2 L$.

À condition de supposer la longueur des merguez constante, la masse est proportionnelle au carré du rayon a.

Copyrighted material

Donc le temps de cuisson est proportionnel à la masse :

$$\boxed{t \propto m}.$$

⚠ Cette loi peut sembler surprenante. Il ne faut pas perdre de vue que L doit être constant. En particulier, si on multiplie la masse par 2 et la longueur par 2, le rayon a est constant : le temps de cuisson doit être le même dans les deux cas !

Méthode n°2

Comment déterminer l'équation régissant un phénomène non purement diffusif ?

On considère un problème où la diffusion thermique (resp. de particules) n'est pas le seul phénomène à intervenir. On cherche à déterminer l'équation correspondante.

→ Savoir faire

❶ Faire un bilan d'énergie (resp. de matière) en considérant une tranche comprise entre les abscisses x et $x + dx$ dans un problème à une dimension, un volume fixe V dans un problème à trois dimensions.

❷ En déduire l'équation locale de conservation de l'énergie (resp. de la matière).

❸ Utiliser la loi de Fourier (resp. de Fick) pour obtenir l'équation régissant le phénomène.

→ Application 2

Efficacité d'une ailette de refroidissement

Pour améliorer le refroidissement d'un milieu et assurer la constance de sa température T_1, on met à son contact en $x = 0$ une barre cylindrique de cuivre (longueur L, rayon a, conductivité thermique κ, axe Ox).

La surface latérale de la barre est en contact avec l'air ambiant de température uniforme et constante T_0, et les échanges thermiques avec l'air sont caractérisés par une puissance surfacique égale à $h(T_S - T_0)$, où T_S désigne la température de la surface latérale au point considéré.

On fait les hypothèses suivantes :

(i) la température est uniforme sur une section donnée du cylindre (« approximation de l'ailette ») ;

(ii) on suppose le cylindre de longueur infinie ;

(iii) on se place en régime stationnaire ;

(iv) le contact thermique entre le milieu et la barre est supposé parfait.

On posera : $\delta = \sqrt{\dfrac{a\kappa}{2h}}$.

On donne : $\kappa = 400\ \mathrm{W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}}$; $h = 15\ \mathrm{W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}}$; $a = 1$ mm ; L = 10 cm.

1) Déterminer la répartition de température $T(x)$ au sein de l'ailette.

2) Proposer une définition de l'efficacité η de l'ailette et l'évaluer.

3) Les hypothèses **(i)** et **(ii)** sont-elles vérifiées ?

4) Dans le cas où l'hypothèse **(i)** n'est pas vérifiée, reprendre les questions **1** et **2**.

(On remarquera que l'inégalité suivante est vérifiée : $\dfrac{\kappa}{\delta} >> h$.)

Copyrighted material

Hidden page

Par conséquent, on peut définir l'efficacité de l'ailette par :

$$\eta = \frac{P_{avec}}{P_{sans}}$$

En présence de l'ailette, le flux thermique traversant la section $x = 0$ est purement conductif :

$$P_{avec} = \Phi(x = 0, t) = -\kappa\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{x=0} \pi a^2 = \frac{\kappa\pi a^2 (T_1 - T_0)}{\delta}.$$

En l'absence d'ailette, le flux thermique est au contraire conducto-convectif, et régi par la loi de Newton :

$$P_{sans} = h\,(T_1 - T_0)\,\pi a^2.$$

On en déduit l'efficacité :

$$\eta = \frac{\kappa}{\delta h} = \sqrt{\frac{2\kappa}{ha}}.$$

Numériquement, on trouve : $\eta = 231$.

L'efficacité η n'a rien à voir avec un rendement : elle ne doit pas être inférieure à 1. Il est même préférable qu'elle soit nettement supérieure à 1, sans quoi l'ailette ne sert à rien.

L'ailette permet donc d'évacuer 231 fois plus de chaleur que si elle était absente. Cet effet est dû au fait que l'interface solide – fluide est beaucoup plus étendue en présence de l'ailette.

3) • Commençons par l'hypothèse **(i)** : la distance caractéristique des variations de la température est δ.

Au-delà de quelques δ, la température dans l'ailette est quasiment uniforme, égale à T_0.

Il n'y a donc plus de transfert conductif le long de l'ailette. Il n'y a pas non plus de transfert conducto-convectif avec le fluide environnant. La portion d'ailette où ces conditions sont réalisées ne sert donc en fait à rien.

Dire que l'ailette est de longueur infinie revient donc à supposer que sa longueur L est très grande par rapport à la distance δ, c'est-à-dire : $L \gg \delta$.

Numériquement, on trouve : $\delta \approx 11{,}5$ cm ; or, la longueur de l'ailette est 10 cm.

***Conclusion* : L'hypothèse (i) n'est pas du tout vérifiée.**

• Examinons maintenant l'hypothèse **(ii)** : supposer la température uniforme sur une section de l'ailette revient à négliger le gradient transversal $\frac{\partial T}{\partial r}$ de température devant le gradient longitudinal $\frac{\partial T}{\partial x}$.

S'il y a un gradient transversal, celui-ci donne lieu à un flux conductif radial caractérisé par :

$$j_{th,r} = -\kappa\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right).$$

Celui-ci doit être continu à l'interface solide – fluide ; il doit donc vérifier :

$$j_{th,r}(r = a, x) = -\kappa\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_{r=a} \approx h\,[T(x) - T_0],$$

en évaluant le flux conducto-convectif à l'aide de la répartition de température précédemment calculée.

Formons donc le rapport du gradient transversal et du gradient longitudinal :

$$\left|\frac{\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)}{\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)}\right| \approx \frac{\frac{h}{\kappa}(T_1 - T_0)\exp\left(-\frac{x}{\delta}\right)}{\frac{(T_1 - T_0)}{\delta}\exp\left(-\frac{x}{\delta}\right)} \approx \frac{h\delta}{\kappa}.$$

Copyrighted material

Hidden page

Hidden page

4) On reprend la question précédente en supposant que grâce à la convection naturelle, la température moyenne de la couche d'air sec est uniforme.

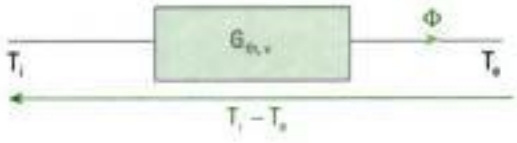
Les transferts thermiques aux interfaces air – verre intérieures au double vitrage sont caractérisés par un coefficient $h' = 5\ \mathrm{W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}}$.

Répondre aux mêmes questions. Comparer au cas précédent.

Solution

1) ❶ On est en régime permanent de conduction thermique unidimensionnelle.

❷ Le schéma électrique équivalent est le suivant :



On peut donc attribuer à la vitre une conductance thermique :

$$G_{th,v} = \frac{1}{R_{th,v}} = \frac{\Phi}{T_i - T_e} = \frac{\kappa S}{e}.$$

Numériquement, cela donne :

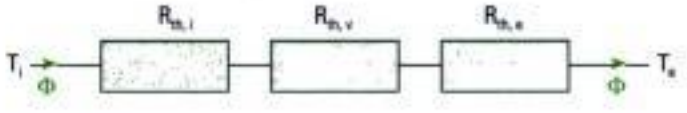
$$R_{th,v} = 6{,}7 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{K \cdot W^{-1}} \quad \text{et} \quad \Phi = \frac{\kappa S}{e}(T_i - T_e) = 750\ \mathrm{W}.$$

Pour une seule fenêtre, de petite taille qui plus est, cela semble beaucoup : c'est l'ordre de grandeur de la puissance délivrée par un radiateur électrique domestique. Le modèle est vraisemblablement trop grossier.

2) Prendre en compte les transferts conducto-convectifs revient à ajouter deux résistances thermiques $R_{th,e} = \frac{1}{h_e S}$ et $R_{th,i} = \frac{1}{h_i S}$ montées en série avec la précédente, comme on l'a vu dans le cours.

Le fait d'adopter un coefficient h_e supérieur au coefficient h_i traduit le fait que la convection est vraisemblablement plus importante (et donc plus efficace) du côté extérieur.

Le schéma équivalent devient :



Les valeurs numériques des nouvelles résistances thermiques sont :

$$R_{th,e} = 0{,}13\ \mathrm{K \cdot W^{-1}} \quad \text{et} \quad R_{th,i} = 0{,}2\ \mathrm{K \cdot W^{-1}}.$$

❸ Les trois résistances thermiques étant montées en série, le flux thermique vaut :

$$\Phi = \frac{T_i - T_e}{R_{th,i} + R_{th,v} + R_{th,e}} = 14{,}7\ \mathrm{W}$$

et la résistance équivalente vaut :

$$R_{th}^{éq} = R_{th,i} + R_{th,v} + R_{th,e} = 0{,}34\ \mathrm{K \cdot W^{-1}}.$$

Ce résultat semble nettement plus raisonnable.

L'essentiel de la résistance thermique de la fenêtre est donc dû aux transferts conducto-convectifs.

3) L'air de la couche intermédiaire étant supposé au repos, celle-ci ne présente pas de transferts par convection : seule la diffusion thermique y est présente.

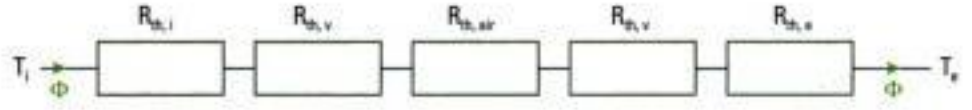
Copyright

On peut donc associer à cette couche d'air une résistance thermique purement conductive valant :

$$R_{th,air} = \frac{e'}{\kappa' S}.$$

Numériquement : $R_{th,air} = 0{,}8\ K \cdot W^{-1}$.

❷ Cette résistance thermique, ainsi qu'une seconde résistance $R_{th,v} = 6{,}7 \cdot 10^{-3}\ K \cdot W^{-1}$ due à la seconde vitre, viennent s'ajouter aux précédentes dans un montage série :



❸ Par conséquent :

$$\Phi = \frac{T_i - T_e}{R_{th,i} + 2R_{th,v} + R_{th,air} + R_{th,e}} = 4{,}4\ W$$

et la résistance équivalente vaut :

$$R_{th}^{éq} = R_{th,i} + 2R_{th,v} + R_{th,air} + R_{th,e} = 1{,}1\ K \cdot W^{-1}.$$

Les pertes sont divisées par trois.

L'essentiel de la résistance thermique, c'est-à-dire de l'isolation, est ici assuré par la couche d'air, qui est un très mauvais conducteur thermique.

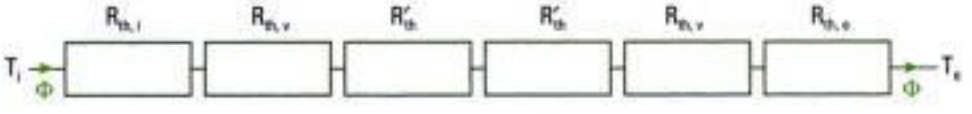
4) ❶ Par rapport au cas précédent, l'air de la couche intermédiaire présente une température uniforme grâce à la convection : **il n'y a donc pas de conduction thermique** dans la couche d'air, puisqu'il n'y a pas de gradient de température.

❷ La résistance thermique $R_{th,air}$ introduite précédemment est donc absente.

En revanche, il faut maintenant tenir compte de deux transferts conducto-convectifs ayant lieu aux deux interfaces verre – air internes : cela revient à ajouter deux résistances thermiques $R'_{th} = \frac{1}{h' S}$ en série, les deux nouvelles interfaces étant caractérisées par le même coefficient h'.

Ce coefficient h' est nettement inférieur à h_e et h_i car la convection dans la couche d'air piégée est certainement peu efficace, étant donné les contraintes géométriques imposées au fluide.

Le schéma équivalent devient donc :



Les résistances conducto-convectives supplémentaires valent :

$$R'_{th} = 0{,}4\ K \cdot W^{-1}.$$

❸ La résistance équivalente vaut :

$$R_{th}^{éq} = R_{th,i} + 2R_{th,v} + 2R'_{th} + R_{th,e} = 1{,}1\ K \cdot W^{-1}.$$

Le flux thermique vaut :

$$\Phi = \frac{T_i - T_e}{R_{th,i} + 2R_{th,v} + 2R'_{th} + R_{th,e}} = 4{,}4\ W,$$

valeur inchangée par rapport au cas précédent.

***Conclusion* :**

Pour réaliser une bonne isolation, une couche d'air au repos (donc suffisamment mince pour éviter la convection) est aussi efficace que la multiplication des interfaces présentant des transferts conducto-convectifs.

Copyrighted material

Exercices

Niveau 1

Ex.1 Géothermie

La croûte continentale terrestre a une épaisseur ℓ d'environ 30 km ; sa conductivité thermique moyenne vaut $\kappa = 20\,\mathrm{W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}}$.

Au niveau du sol, la température vaut $T_2 = 300$ K, et à la profondeur ℓ, elle vaut $T_1 = 900$ K.

On suppose que l'on est en régime permanent.

1) Quel est le flux géothermique par unité de surface issu de la croûte continentale ?

2) Les éléments radioactifs de la croûte dissipent, en se désintégrant, une puissance volumique :

$$p = 10\ \mu\mathrm{W\cdot m^{-3}}.$$

Trouver l'équation différentielle régissant le champ de température en régime permanent.

En déduire le flux géothermique par unité de surface issu de la croûte continentale au niveau du sol quand on tient compte des éléments radioactifs.

Comparer au résultat de la question **1)** et conclure.

Ex.2 Sédimentation d'une suspension de particules

On considère une suspension de particules identiques, assimilées à des sphères de masse m et de rayon a dans un récipient cylindrique de section S. Le récipient est rempli d'un fluide de viscosité dynamique η.

Si le rayon du cylindre est suffisamment grand par rapport à la taille des sphères, et si le nombre de Reynolds de l'écoulement autour de celles-ci est très inférieur à l'unité, chaque sphère subit une force de frottement visqueux donnée par la loi de Stokes :

$$\vec{F} = -6\pi\eta a\vec{U},$$

$\vec{U}$ désignant la vitesse d'une sphère.

1) Calculer la vitesse limite $\vec{U}$ atteinte par les sphères en fonction de l'accélération de la pesanteur g et des propriétés du fluide et des particules sphériques. On introduira la quantité :

$$\tilde{m} = m - \frac{4}{3}\pi a^3\mu\,.$$

2) Les particules sont des molécules d'hémoglobine dont le rayon est $a = 2{,}7$ nm et dont la masse molaire vaut : $M_h = 68\cdot 10^3\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$. Le solvant est l'eau ($\eta = 10^3$ Pl). Les hypothèses invoquées dans le préambule sont-elles vérifiées ?

3) Calculer le nombre de particules en suspension traversant une section horizontale du récipient à la cote z entre les instants t et $t + \mathrm{d}t$ en fonction notamment de la densité particulaire $n(z)$.

4) Du fait de l'existence d'un gradient de densité particulaire, un phénomène de diffusion se superpose à celui que nous venons d'étudier. Calculer le nombre de particules diffusées à travers une section horizontale du récipient à l'altitude z entre les instants t et $t + \mathrm{d}t$, en fonction notamment du coefficient de diffusion D et de $\dfrac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}z}$.

5) En régime permanent, donner l'équation différentielle vérifiée par $n(z)$ ainsi que sa solution.

6) En admettant que $n(z)$ est aussi donné par un facteur de Boltzmann :

$$n(z) = n_0\exp\left(-\frac{\tilde{m}gz}{k_B T}\right),$$

donner la relation « d'Einstein » liant D, a, η, T et la constante de Boltzmann k_B.

7) La relation $n(z) = n_0\exp\left(-\dfrac{z}{h}\right)$ définit une hauteur h caractéristique de la sédimentation. Calculer h pour l'hémoglobine et pour l'insuline (masse molaire $M_i = 9{,}9\cdot 10^3\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$ et rayon des molécules $a_i = 1{,}4$ nm). On donne le coefficient de diffusion D de l'hémoglobine dans l'eau :

$$D = 6{,}3\cdot 10^{-11}\mathrm{m^2\cdot s^{-1}}\ \text{à}\ 293\ \mathrm{K}.$$

Peut-on séparer ces deux solutés par sédimentation ?

8) Montrer l'intérêt pratique du recours à une ultracentrifugeuse capable de produire des accélérations de l'ordre de 10^3 g. Les deux produits sont-ils séparables avec cet appareil ?

Niveau 2

Ex.3 Égalisation thermique – Résolution par décomposition en série de Fourier

Un barreau homogène et isotrope, de longueur L et de diffusivité thermique D, est limité par deux faces planes P_0 et P_1.

On considère seulement des transferts conductifs selon l'axe Ox du barreau.

On impose, en $x = -\dfrac{L}{2}$ et $x = \dfrac{L}{2}$, des températures constantes et égales à T_0.

I. On suppose qu'à l'instant initial $t = 0$, la répartition de température est :

$$T(x,0) = T_0 + \theta_0\cos\left(\frac{(2n+1)\pi x}{L}\right),$$

avec $\theta_0 > 0$ et n entier.

Copyrighted material

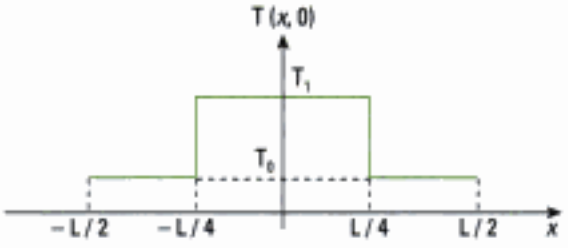
1) Ces conditions initiales sont-elles compatibles avec les conditions aux limites ?

2) On cherche une solution sous la forme :

$$T(x,t) = T_0 + \theta(t)\cos\left(\frac{(2n+1)\pi x}{L}\right).$$

Déterminer complètement $T(x,t)$. Commenter.

II. À l'instant initial, on impose maintenant un « créneau » :



On admet que la décomposition en série de Fourier de ce créneau s'écrit :

$$T(x,0) = \frac{T_0+T_1}{2} + \frac{2}{\pi}(T_1-T_0)\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n}{2n+1}\cos\left(2\pi(2n+1)\frac{x}{L}\right).$$

1) Déterminer complètement la solution $T(x,t)$.

2) On donne $D = 10^{-5}\ m^2\cdot s^{-1}$ et $L = 20$ cm.
Calculer numériquement les constantes de temps caractéristiques des cinq premières harmoniques.
Quelle approximation peut-on faire si on ne s'intéresse pas à l'évolution de la température au voisinage de l'instant initial ? Que peut-on dire de la répartition spatiale de température au bout de quelques minutes ?

Ex.4 Diffusion thermique et création d'entropie

On considère un solide indilatable et incompressible, homogène et isotrope de masse volumique μ, de capacité thermique massique C et de conductivité thermique κ, dans lequel se produit un phénomène de diffusion thermique.

1) Écrire l'équation locale de conservation de l'énergie.

2) Montrer que la dérivée temporelle de l'entropie volumique s'écrit :

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{\mu C}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right).$$

3) En intégrant cette relation, combinée à la relation trouvée en **1)**, sur tout le volume du solide, montrer que l'entropie créée par unité de volume et de temps au sein du solide s'écrit :

$$\sigma = \vec{j_Q}\cdot\overrightarrow{\text{grad}}\left(\frac{1}{T}\right).$$

Commenter.

N.B. On donne la formule d'analyse vectorielle :

$$\text{div}(f\vec{A}) = f\,\text{div}(\vec{A}) + \vec{A}\cdot\overrightarrow{\text{grad}}(f).$$

Ex.5 Évolution d'un profil de concentration hors équilibre

On se place à une dimension, et on suppose que l'on injecte, à $t = 0$, N particules diffusantes autour de l'origine $x = 0$. On note D le coefficient de diffusion des particules dans le milieu support. On suppose que les conditions initiales symétriques imposent à la densité particulaire $n(x,t)$ d'être une fonction paire.
On suppose le profil de concentration initial $n(x,0)$ assez « piqué » autour de $x = 0$, ce qui garantit que n et toutes ses dérivées temporelles sont nulles en $\pm\infty$, à $t = 0$:

$$n(\pm\infty,0) = 0 \text{ et } \frac{\partial^k n}{\partial t^k}(\pm\infty,0) = 0 \text{ pour tout } k>0.$$

On en déduit par un développement en puissances de t que l'on a aussi à tout instant :

$$n(\pm\infty,t) = 0.$$

Par définition de la densité particulaire (à une dimension), le nombre total de particules injectées s'écrit :

$$N = \int_{-\infty}^{+\infty} n(x,t)\,dx.$$

1) Montrer que la conservation globale du nombre de particules impose la condition aux limites :

$$\frac{\partial n}{\partial x}(\pm\infty,t) = 0.$$

Interpréter.

2) Soit $\bar{x}(t) = \frac{1}{N}\int_{-\infty}^{+\infty} x n(x,t)\,dx$ la position moyenne du « nuage » de particules.
Montrer que $\bar{x}(t)$ est en fait une constante (que l'on prendra ici nulle, compte tenu des conditions initiales « centrées »).

3) Soit $\Delta x(t) = [\overline{x^2}(t) - (\bar{x}(t))^2]^{\frac{1}{2}}$ « l'écart quadratique moyen » de la position des particules. Cette quantité mesure l'étalement du nuage de particules autour de la position moyenne. Compte tenu du fait que $\bar{x}(t) = 0$, $\Delta x(t)$ est défini par la relation :

$$[\Delta x(t)]^2 = \frac{1}{N}\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 n(x,t)\,dx.$$

En calculant $\frac{d}{dt}[\Delta x(t)]^2$, montrer qu'aux « temps longs », $\Delta x(t) \approx \sqrt{2Dt}$. Commenter.

Niveau 3

Ex.6 « Langevin 1908 » Mouvement brownien et diffusion

Le mouvement brownien a été découvert par le botaniste Robert Brown en 1827. Il s'agit du mouvement erratique d'une « grosse » particule (dont la taille est de l'ordre du micromètre) dans un fluide.

Copyrighted material

En suivant la particule au microscope optique, on note un mouvement désordonné et aléatoire causé par les chocs incessants des petites molécules du fluide avec la particule brownienne. On note m la masse de la particule.

Le physicien français Paul Langevin en a donné en 1908 une théorie assez simple reposant sur l'introduction de deux ingrédients intimement liés :

(i) une force aléatoire $\vec{F}(t)$ variant sur une échelle de temps très courte par rapport au temps d'évolution de la particule brownienne. Cette force traduit les *fluctuations* imprimées par les collisions subies par la particule brownienne.

(ii) une force de frottement fluide $-m\gamma\vec{v}(t)$ traduisant la *dissipation* subie par le mouvement de la particule brownienne.[1]

De ce fait, la pesanteur étant négligée, le mouvement de la particule brownienne est régi par l'équation de Langevin :

$$m\frac{\mathrm{d}\vec{v}}{\mathrm{d}t} + m\gamma\vec{v}(t) = \vec{F}(t).$$

Pour simplifier les choses, nous nous limitons à une dimension d'espace x. On note $x(t)$ la position de la particule brownienne.

1) Montrer que la particule brownienne vérifie l'équation :

$$\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t} + \gamma u(t) = v^2(t) + \frac{1}{m}x(t)\,F(t),$$

$$\text{où } u(t) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{x^2(t)}{2}\right).$$

2) • Supposons que l'on répète l'expérience un très grand nombre de fois, en opérant toujours dans les mêmes conditions. On enregistre le mouvement de la même particule brownienne un grand nombre de fois, et on mesure à chaque fois $x(t)$, $v(t)$ et $F(t)$. Soit $\langle x(t)\rangle$ la moyenne *statistique* de la position $x(t)$ de la particule brownienne. De même, soit $\langle v(t)\rangle$ la moyenne *statistique* de sa vitesse. Enfin, soit $\langle F(t)\rangle$ la moyenne *statistique* de la force fluctuante qu'elle subit.

• Étant donné le caractère complètement désordonné des chocs subis, il est clair que :

$$\langle F(t)\rangle = 0.$$

• On suppose que l'opération de dérivation temporelle commute avec l'opération de moyenne statistique :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\cdot\rangle = \langle\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\cdot)\rangle.$$

• D'autre part, étant donné que la force fluctuante $F(t)$ varie beaucoup plus vite que la position $x(t)$ de la particule, on peut considérer ces deux grandeurs comme non corrélées, c'est-à-dire :

$$\langle x(t)\,F(t)\rangle = \langle x(t)\rangle\,\langle F(t)\rangle\ ^{2}.$$

• Enfin, la particule brownienne étant en équilibre thermique avec le bain dans lequel elle est plongée, on admet que l'on peut écrire :

$$\langle v^2(t)\rangle = \frac{k_B T}{m}\ ^{3}.$$

Moyennant tous ces résultats, calculer $\langle u(t)\rangle$ pour $t \gg \frac{1}{\gamma}$.

En déduire le coefficient de diffusion de la particule brownienne.

1 En assimilant la particule brownienne à une sphère de rayon a et en supposant l'écoulement « rampant », c'est-à-dire piloté par la viscosité, la force de frottement est donnée par la loi de Stokes :

$$-6\pi\eta a\vec{v}(t).$$

2 Cela signifie que puisque la force est vraiment complètement aléatoire, la force moyenne statistique $\langle F(t)\rangle$ subie par une particule qui se serait déplacée vers la droite a autant de chances d'être positive que négative.

3 Sans que cela constitue une démonstration, on peut rapprocher ce résultat de l'expression de la vitesse quadratique moyenne d'un gaz parfait monoatomique (*cf.* programme de première année) :

$$\langle v^2\rangle = \frac{3k_B T}{m}.$$

Le facteur 3 est ici absent simplement parce qu'on est à une dimension et non à trois dimensions.

Ex.7 « Einstein 1905 » – Diffusion et sauts de puce à une dimension

En 1905[4], Einstein proposa une interprétation du mouvement brownien en termes probabilistes. Nous nous proposons de retrouver l'essentiel de sa contribution.

Nous nous plaçons encore à une dimension, et considérons une particule pouvant se déplacer aléatoirement le long de l'axe des x en effectuant des sauts d'amplitude Δ (algébrique) espacés d'un intervalle de temps de longueur constante τ.

1) Soit $n(x,t)$ la densité particulaire au point x et à l'instant t. On suppose momentanément l'amplitude Δ des sauts connue de manière certaine. Montrer que l'on a la relation :

$$n(x, t+\tau)\,\mathrm{d}x = n(x-\Delta, t)\mathrm{d}x.$$

2) En réalité, l'amplitude Δ des sauts n'est pas connue de manière certaine : la probabilité pour qu'un saut soit de longueur (algébrique) Δ à $\mathrm{d}\Delta$ près est donnée par $\phi(\Delta)\mathrm{d}\Delta$, où la fonction $\phi(\Delta)$ caractérise la distribution des amplitudes des sauts. Cette fonction est normalisée, c'est-à-dire que :

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\phi(\Delta)\mathrm{d}\Delta = 1.$$

Tout ce qu'on sait de cette fonction $\phi(\Delta)$, c'est qu'elle est paire :

$$\phi(-\Delta) = \phi(\Delta),$$

une particule ayant autant de chances d'aller à droite qu'à gauche.

Copyrighted material

Dans ces conditions, justifier que la relation montrée plus haut doit être remplacée par :

$$n(x, t+\tau)\,dx = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\Delta)\, n(x-\Delta, t)\, d\Delta\right) dx .$$

3) Einstein suppose que l'intervalle de temps τ et l'amplitude des sauts Δ restent suffisamment petits pour effectuer des développements limités de la densité particulaire :

$$\begin{cases} n(x, t+\tau) = n(x,t) + \tau \dfrac{\partial n}{\partial t}(x,t) + \dots \\ n(x-\Delta, t) = n(x,t) - \Delta \dfrac{\partial n}{\partial x}(x,t) + \dfrac{\Delta^2}{2}\dfrac{\partial^2 n}{\partial x^2}(x,t) + \dots \end{cases}$$

En posant $D = \dfrac{1}{2\tau}\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} \Delta^2 \phi(\Delta)\, d\Delta$, montrer que l'on retrouve l'équation de diffusion.

4 1905 est pour Einstein et pour la physique une année tout à fait exceptionnelle. Il écrit en effet trois articles absolument fondamentaux sur 1) le mouvement brownien, 2) l'effet photoélectrique et 3) la théorie de la relativité restreinte. Il recevra d'ailleurs le prix Nobel en 1921 non pour la théorie de la relativité, mais pour son interprétation de l'effet photoélectrique.

Ex.8 Amortissement du son par conduction thermique

Cet exercice suppose d'avoir déjà étudié les ondes sonores dans les fluides ainsi que la dispersion et l'atténuation des ondes (cf. programme de physique des ondes*).*

On cherche ici à étudier l'influence de la conduction thermique sur la propagation des ondes sonores dans un fluide. En revanche, l'écoulement associé à l'onde sonore est supposé non visqueux.

On se limite à une propagation unidimensionnelle et l'on décrit l'onde sonore par les champs :

$$P(x,t) = P_0 + P_1(x,t),$$
$$\mu(x,t) = \mu_0 + \mu_1(x,t),$$
$$T(x,t) = T_0 + T_1(x,t),$$
$$\vec{v}(x,t) = v_1(x,t)\,\vec{u}_x .$$

On se place bien sûr dans l'approximation acoustique. Le fluide est un gaz que l'on suppose parfait, de capacité thermique molaire à volume constant :

$$C_V = \frac{R}{[(\gamma - 1)M]},$$

de coefficient $\gamma = 1{,}40$ et de conductivité thermique K.

1) Parmi les trois équations de base qui régissent les ondes sonores dans les fluides, on peut en conserver deux. Lesquelles ?

2) Une des équations de base de ce problème s'écrit dans l'approximation acoustique :

$$\mu_0 C_V \frac{\partial T_1}{\partial t} = -P_0 \operatorname{div}(\vec{v}) + K\frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} .$$

Que traduit-elle ? Donner le sens physique de chacun de ses termes.

3) Montrer que la quatrième équation nécessaire s'écrit :

$$P_1 = \frac{R}{M}(\mu_0 T_1 + T_0 \mu_1) .$$

4) Montrer que l'équation de propagation à une dimension des ondes sonores s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\gamma P_0}{\mu_0}\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial t^2}\right) = D_{th}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\frac{P_0}{\mu_0}\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial t^2}\right)$$

où $D_{th} = \dfrac{K}{\mu_0 C_V}$ est le coefficient de diffusion thermique du gaz.

On pourra utilement ne pas traiter cette question, qui est assez technique, sans préjudice pour la compréhension des phénomènes.

5) Examiner et commenter les deux cas limites d'un fluide soit extrêmement bon, soit extrêmement mauvais conducteur de la chaleur.

6) Donner la relation de dispersion des ondes planes progressives sinusoïdales proportionnelles à :

$$\exp[-i(\omega t - kx)].$$

Poser $\varepsilon = \dfrac{D_{th}k^2}{\omega} = \dfrac{D_{th}\omega}{c_S^2}$, où c_S désigne la vitesse de propagation des ondes sonores isentropiques.

Montrer que la relation de dispersion s'écrit alors :

$$k^2 = \left(\frac{1 + i\varepsilon}{1 + \dfrac{\varepsilon}{\gamma}}\right)\frac{\omega^2}{c_S^2} .$$

7) Pour l'air, $D_{th} \approx 5 \cdot 10^{-5}\ m^2 \cdot s^{-1}$.

Évaluer numériquement ε pour diverses fréquences du spectre audible et ultrasonore (par exemple 40 kHz). Qu'en dites-vous ? En déduire une expression approchée de k. Commenter.

Calculer numériquement la distance d'atténuation du son pour quelques fréquences.

Conclure.

Copyrighted material

Hidden page

Conclusion :

$$T(z) = -\frac{p}{2\kappa}(z-\ell)z + \frac{T_2 - T_1}{\ell}z + T_1 \quad \text{et} \quad j_Q(z) = p\left(z - \frac{\ell}{2}\right) + \frac{\kappa}{\ell}(T_1 - T_2)$$

Le flux thermique surfacique comporte deux termes : le second est le flux conductif rencontré à la question 1) ; le premier est le flux thermique dû aux sources radioactives.

À l'altitude ℓ, le flux thermique surfacique vaut : $j_Q = 0{,}55\ \mathrm{W \cdot m^{-2}}$.

On constate donc que le dégagement de chaleur dû aux sources radioactives n'est pas du tout négligeable.

Exercice 2

On rappelle (*cf.* programme de mécanique des fluides) que le comportement d'un fluide est piloté par un nombre sans dimension, le nombre de Reynolds Re, qui mesure l'importance relative de la diffusion de quantité de mouvement (viscosité) et de la convection. Si U désigne la vitesse caractéristique de l'écoulement, L sa taille typique, μ sa masse volumique et η sa viscosité dynamique, le nombre de Reynolds s'écrit :

$$\mathrm{Re} = \frac{\mu L U}{\eta}.$$

Un écoulement dont le nombre de Reynolds est petit devant l'unité est piloté par la viscosité. On qualifie un tel écoulement de « rampant ».

1) Lorsque la vitesse limite est atteinte, le mouvement d'une sphère est non accéléré, ce qui signifie que la résultante des forces subies par une sphère est nulle :

$$mg - \frac{4}{3}\pi a^3 \mu \vec{g} - 6\pi\eta a\vec{U} = \vec{0}.$$

Ne pas oublier la poussée d'Archimède, c'est-à-dire la résultante des forces de pression !

On en déduit en posant $\tilde{m} = m - \frac{4}{3}\pi a^3 \mu$:

$$\vec{U} = \frac{\tilde{m}}{6\pi\eta a}\vec{g}$$

2) Il nous faut vérifier que le nombre de Reynolds est très inférieur à 1.

Calculons : $\tilde{m} = \frac{M_A}{N_A} - \frac{4}{3}\pi a^3 \mu = 3{,}1 \cdot 10^{-23}\,\mathrm{kg}$.

On en déduit : $U \approx 6 \cdot 10^{-12}\,\mathrm{m \cdot s^{-1}}$!!! Cela nous donne une nombre de Reynolds :

$$\mathrm{Re} = \frac{\mu(2a)U}{\eta} = 3 \cdot 10^{-14}$$

L'écoulement est donc largement piloté par la viscosité. Les hypothèses sont bien vérifiées.

3) Le nombre de particules traversant vers le bas la section de cote z est donné par :

$$\delta N_\downarrow = n(z)USdt$$

4) On applique la loi de Fick et on obtient par définition du vecteur densité de courant :

$$\delta N_\uparrow = -D\frac{dn}{dz}(z)Sdt$$

5) En régime permanent, on doit avoir égalité des flux ascendant et descendant :

$$\delta N_\downarrow = \delta N_\uparrow.$$

Copyrighted material

On en déduit :

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}z}(z) + \frac{\mathrm{U}}{\mathrm{D}} n(z) = 0}$$

dont la solution est :

$$\boxed{n(z) = n_0 \exp\left(-\frac{\mathrm{U}}{\mathrm{D}} z\right)}$$

6) Si par ailleurs $n(z) = n_0 \exp\left(-\frac{\tilde{m} g z}{k_\mathrm{B} \mathrm{T}}\right)$, on en déduit par identification :

$$\boxed{\mathrm{D} = \frac{k_\mathrm{B} \mathrm{T}}{6\pi\eta a}}$$

Cette relation, dite d'Einstein, met en évidence le lien étroit existant entre les fluctuations traduites par le coefficient de diffusion D et la dissipation traduite par la viscosité η.

7) • Pour l'hémoglobine : $h_\mathrm{h} = \frac{\mathrm{D_h}}{\mathrm{U_h}} = 1\,\mathrm{m}.$

• Calculons le rapport des hauteurs relatives à l'hémoglobine et à l'insuline :

$$\frac{h_\mathrm{i}}{h_\mathrm{h}} = \frac{\mathrm{D_i}}{\mathrm{U_i}} \frac{\mathrm{U_h}}{\mathrm{D_h}} = \frac{\tilde{m}_\mathrm{h}}{\tilde{m}_\mathrm{i}}$$

en exploitant la relation d'Einstein et l'expression des vitesses limites.

L'application numérique donne :

$$h_\mathrm{i} = \frac{\tilde{m}_\mathrm{h}}{\tilde{m}_\mathrm{i}} h_\mathrm{h} \approx 6{,}6\,\mathrm{m}.$$

Pour séparer les deux solutés, il faudrait disposer de colonnes hautes d'une bonne dizaine de mètres, ce qui ne semble pas raisonnable.

8) La hauteur de sédimentation d'une espèce est donnée par :

$$h = \frac{\mathrm{D}}{\mathrm{U}},$$

où U est proportionnelle à l'accélération de la pesanteur g.

Si l'on parvient à simuler une pesanteur de 10^3 g, on réduira d'autant les hauteurs de sédimentation, qui seront respectivement de 1 mm et de 6,6 mm pour l'hémoglobine et l'insuline. Ces valeurs sont tout à fait réalistes.

Niveau 2

Exercice 3

I. 1) On a bien $\mathrm{T}\left(-\frac{\mathrm{L}}{2}, 0\right) = \mathrm{T}\left(\frac{\mathrm{L}}{2}, 0\right) = \mathrm{T}_0$: la condition initiale est bien compatible avec les deux conditions aux limites.

2) La fonction $\mathrm{T}(x,t) = \mathrm{T}_0 + \theta(t) \cos\left(\frac{(2n+1)\pi x}{\mathrm{L}}\right)$ doit être solution de l'équation de la chaleur :

$$\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial t} = \mathrm{D} \frac{\partial^2 \mathrm{T}}{\partial x^2}.$$

Copyrighted material

Cela implique :

$$\theta'(t) + D\left(\frac{(2n+1)\pi}{L}\right)^2 \theta(t) = 0$$

qui est une équation différentielle linéaire du premier ordre, de constante de temps :

$$\tau_n = \frac{L^2}{(2n+1)^2 \pi^2 D}.$$

La solution générale en est donc :

$$\theta(t) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right).$$

À $t = 0$, $\theta(t = 0) = \theta_0 = A$.

Conclusion :

La répartition de température s'écrit donc :

$$T(x,t) = T_0 + \theta_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right) \cos\left(\frac{(2n+1)\pi x}{L}\right) \quad \text{avec} \quad \tau_n = \frac{L^2}{(2n+1)^2 \pi^2 D}$$

On constate que le temps caractéristique de décroissance de l'inhomogénéité de température est bien de l'ordre de $\frac{L^2}{D}$.

On peut aller plus loin. La période spatiale de la fonction $T(x,0)$ donnant la condition initiale vaut :

$$\lambda_n = \frac{2L}{2n+1}, \text{ et par conséquent : } \tau_n = \frac{\lambda_n^2}{D}.$$

λ_n étant la distance caractéristique de l'inhomogénéité de température, la diffusion thermique s'opère en réalité sur la distance caractéristique λ_n.

II. 1) La condition initiale proposée est une superposition infinie de conditions initiales du même type que celle que nous venons de traiter.

L'équation de la chaleur étant linéaire, il suffit donc d'appliquer le théorème de superposition en transposant les résultats obtenus à la question précédente.

On obtient :

$$T(x,t) = \frac{T_0 + T_1}{2} + \frac{2}{\pi}(T_1 - T_0) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(-\frac{t}{2\tau_n'}\right) \cos\left(\frac{(2n+1)2\pi x}{L}\right)$$

avec :

$$\tau_n' = \frac{L^2}{(2n+1)^2 4\pi^2 D}$$

2) On trouve :

$$\tau_0' \approx 203 \text{ s} \approx 3 \text{ min } 23 \text{ s} ; \quad \tau_1' \approx 22{,}5 \text{ s} ; \quad \tau_2' \approx 8{,}1 \text{ s} ; \quad \tau_3' = 4{,}1 \text{ s} ; \quad \tau_4' = 2{,}6 \text{ s}.$$

On constate que les harmoniques élevés (n supérieur ou égal à 2) sont atténués beaucoup plus rapidement que le fondamental (mode $n = 0$) et le mode $n = 1$.

Si l'on se place à une échelle de temps nettement plus grande que leurs temps d'atténuation, on pourra donc ne pas tenir compte de ces modes.

Au bout de quelques minutes, seul subsiste le mode fondamental (mode $n = 0$) : les variations spatiales de la températures sont **sinusoïdales**.

Copyrighted material

Hidden page

L'entropie créée par unité de temps et de volume vaut donc :

$$\boxed{\sigma = \vec{j}_Q \cdot \overrightarrow{\text{grad}}\left(\frac{1}{T}\right)}.$$

Cette grandeur doit bien sûr être strictement positive, conformément au second principe de la thermodynamique. Pour un milieu régi par la loi de Fourier, on le vérifie aisément :

$$\sigma = -\kappa \overrightarrow{\text{grad}}(T) \cdot \overrightarrow{\text{grad}}\left(\frac{1}{T}\right) = +\frac{\kappa}{T^2}\left(\overrightarrow{\text{grad}}\,(T)\right)^2 > 0\,.$$

La conductivité thermique d'un matériau est donc toujours positive : cette condition est imposée par le second principe, comme nous l'avons vu dans le cours.

Exercice 5

1) Puisque le nombre total de particules est constant, on peut écrire :

$$\frac{dN}{dt} = 0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial n}{\partial t}(x,t)dx.$$

Or, la densité particulaire est régie par l'équation de diffusion : $\dfrac{\partial n}{\partial t} = D\dfrac{\partial^2 n}{\partial x^2}$.

On en déduit : $$\frac{dN}{dt} = 0 = D\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}(x,t)dx,$$

ce qui s'intègre à vue : $$D\left[\frac{\partial n}{\partial x}\right]_{-\infty}^{+\infty} = 0.$$

Donc $$\frac{\partial n}{\partial x}(-\infty,t) = \frac{\partial n}{\partial x}(+\infty,t).$$

Les particules étant injectées « symétriquement » autour de l'origine, on peut en déduire que la densité $n(x,t)$ est une fonction paire à t fixé. Il est donc clair que le gradient de concentration est une fonction impaire à t fixé :

$$\frac{\partial n}{\partial x}(-x,t) = -\frac{\partial n}{\partial x}(x,t).$$

Il suffit pour s'en convaincre d'écrire $n(x,t)$ sous la forme d'un développement de Taylor :

$$n(x,t) = n(0,t) + \frac{x^2}{2}\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}(0,t) + \frac{x^4}{4!}\frac{\partial^4 n}{\partial x^4}(0,t) + \ldots$$

ne comportant que des puissances paires de x, la fonction étant paire. On en déduit immédiatement par dérivation que $\dfrac{\partial n}{\partial x}$ ne contient que des puissances impaires de x. C'est donc une fonction impaire.

Conclusion : $$\boxed{\frac{\partial n}{\partial x}(-\infty,t) = \frac{\partial n}{\partial x}(+\infty,t) = 0}$$

Cela exprime (via la loi de Fick) que le flux de particules est nul à l'infini, ce qui est cohérent avec l'hypothèse de constance du nombre de particules.

2) Calculons la dérivée par rapport au temps de la position moyenne du nuage de particules :

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = \frac{1}{N}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial n}{\partial t}(x,t)\,dx = \frac{D}{N}\int_{-\infty}^{+\infty} x\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}(x,t)\,dx\,.$$

En effectuant une intégration par parties, il vient :

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = \frac{D}{N}\left\{\left[x\frac{\partial n}{\partial x}\right]_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial n}{\partial x}(x,t)\,dx\right\} = \frac{D}{N}\left\{\left[x\frac{\partial n}{\partial x}\right]_{-\infty}^{+\infty} - n(+\infty,t) + n(-\infty,t)\right\}.$$

Copyrighted material

Hidden page

Or, d'après l'énoncé : $\langle x(t)\,\mathrm{F}(t)\rangle = \langle x(t)\rangle\langle \mathrm{F}(t)\rangle = 0$ et $\langle v^2(t)\rangle = \dfrac{k_\mathrm{B}\mathrm{T}}{m}$.

Par conséquent : $\dfrac{\mathrm{d}\langle u(t)\rangle}{\mathrm{d}t} + \gamma\langle u(t)\rangle = \dfrac{k_\mathrm{B}\mathrm{T}}{m}$, dont la solution générale est :

$$\boxed{\langle u(t)\rangle = \langle u(0)\rangle \exp(-\gamma t) + \frac{k_\mathrm{B}\mathrm{T}}{m\gamma}}$$

Si l'on se place aux « temps longs », c'est-à-dire pour $t \gg \dfrac{1}{\gamma}$, on peut écrire :

$$\langle u(t)\rangle = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\langle x^2(t)\rangle}{2}\right) \approx \frac{k_\mathrm{B}\mathrm{T}}{m\gamma}.$$

En intégrant par rapport au temps, il vient :

$$\boxed{\langle x^2(t)\rangle = \frac{2k_\mathrm{B}\mathrm{T}}{m\gamma}t}$$

Si on interprète $\mathrm{L}(t) = \sqrt{\langle x^2(t)\rangle}$ comme étant la distance moyenne parcourue par la particule brownienne pendant le temps t, on retrouve une fois de plus la signature d'un phénomène de diffusion :

$$\mathrm{L}(t) \approx \sqrt{\mathrm{D}t},$$

où $\boxed{\mathrm{D} = \dfrac{2k_\mathrm{B}\mathrm{T}}{m\gamma}}$ est le coefficient de diffusion de la particule brownienne.

Le lecteur attentif aura reconnu la relation d'Einstein trouvée à la question 6) de l'exercice 2.

Exercice 7

1) Le « nombre » de particules comprises entre les abscisses x et $x + \mathrm{d}x$ à l'instant t vaut $n(x,t)\,\mathrm{d}x$. L'amplitude Δ étant connue de manière certaine, une particule se trouvant en x à l'instant $t+\tau$ se trouvait de manière certaine à l'abscisse $x-\Delta$ à l'instant t. Le nombre de particules étant conservé, on a donc :

$$n(x, t+\tau)\,\mathrm{d}x = n(x-\Delta, t)\,\mathrm{d}x.$$

2) L'intégrale $\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\Delta)\,\mathrm{d}\Delta = 1$ signifie que la probabilité pour que la particule effectue un saut, quelle qu'en soit l'amplitude, vaut 1.

Il faut maintenant prendre en compte toutes les valeurs possibles de Δ en les pondérant via la fonction $\phi(\Delta)$. Puisque deux sauts correspondant à des valeurs différentes de Δ sont des événements exclusifs, on peut sommer les probabilités correspondantes. D'où la relation :

$$n(x, t+\tau)\,\mathrm{d}x = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\Delta)\, n(x-\Delta, t)\,\mathrm{d}\Delta\right)\mathrm{d}x.$$

3) En développant $n(x, t+\tau)$ et $n(x-\Delta, t)$, comme suggéré par l'énoncé, on obtient donc :

$$n(x,t) + \tau\frac{\partial n}{\partial t}(x,t) + \ldots = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\Delta)\left[n(x,t) - \Delta\frac{\partial n}{\partial x}(x,t) + \frac{\Delta^2}{2}\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}(x,t) + \ldots\right]\mathrm{d}\Delta.$$

Or la fonction $\phi(\Delta)$ est normalisée, donc : $\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\Delta)\,\mathrm{d}\Delta = 1$.

Copyrighted material

De plus, c'est une fonction paire, donc : $\int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\Delta)\,\Delta \mathrm{d}\Delta = 0$.

On en déduit : $$\frac{\partial n}{\partial t} = \left\{\frac{1}{2\tau}\int_{-\infty}^{+\infty} \Delta^2 \phi(\Delta)\mathrm{d}\Delta\right\}\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}.$$

On retrouve donc l'équation de diffusion à une dimension, le coefficient de diffusion de la particule « sautante » étant défini par :

$$\boxed{D = \frac{1}{2\tau}\int_{-\infty}^{+\infty} \Delta^2 \phi(\Delta)\mathrm{d}\Delta}$$

L'argument d'Einstein permettant d'interpréter la diffusion ne fonctionne que si le coefficient de diffusion D est défini, c'est-à-dire fini ; cela suppose que l'intégrale converge, ce qui n'a de chances d'être le cas que si la fonction $\phi(\Delta)$ est assez « piquée ».

Exercice 8

1) L'équation de continuité linéarisée n'est évidemment pas modifiée :

$$\boxed{\frac{\partial \mu_1}{\partial t} + \mu_0 \frac{\partial v_1}{\partial x} = 0}$$

Il en est de même pour l'équation d'Euler linéarisée puisque l'on néglige toujours les forces de viscosité :

$$\boxed{\mu_0 \frac{\partial v_1}{\partial t} = -\frac{\partial P_1}{\partial x}}$$

En revanche, la relation thermodynamique $\frac{1}{\mu_0}\frac{\partial \mu_1}{\partial t} = \chi_S \frac{\partial P_1}{\partial t}$ traduisant le caractère isentropique des transformations subies par les particules de fluide doit être évidemment revue : le fait même de tenir compte de la diffusion thermique implique que ces particules subissent des transformations non adiabatiques et irréversibles.

2) La relation : $$\mu_0 C_V \frac{\partial T_1}{\partial t} = -P_0 \,\mathrm{div}(\vec{v}) + K\frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2}$$

est l'équation locale de conservation de l'énergie, c'est-à-dire la formulation locale du premier principe de la thermodynamique.

- Le terme $\mu_0 C_V \frac{\partial T_1}{\partial t}$ est le taux de variation dans le temps de l'énergie interne volumique du gaz.
- Le terme $-P_0 \,\mathrm{div}(\vec{v})$ correspond au travail mécanique fourni par les forces de pression à l'unité de volume : on a vu dans le cours de mécanique des fluides que $\mathrm{div}(\vec{v})$ était égal au taux de variation dans le temps du volume d'une particule de fluide, rapporté à l'unité de volume (d'ailleurs, un écoulement incompressible est caractérisé par $\mathrm{div}(\vec{v}) = 0$).
- Enfin, $\kappa \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2}$ est la puissance thermique « nette » reçue algébriquement par l'unité de volume de fluide, par conduction thermique.

3) Le problème à résoudre comporte quatre inconnues : v_1, P_1, μ_1 et T_1.

Pour le moment, nous ne disposons que de trois équations : il en manque une.

Il s'agit de l'équation d'état du gaz supposé parfait : $P = \frac{\mu RT}{M}$, ce qui peut se récrire :

$$P_0 + P_1 = \frac{R}{M}(\mu_0 + \mu_1)(T_0 + T_1).$$

Copyrighted material

Rappelons-nous que nous sommes dans l'approximation acoustique : toutes les grandeurs décrivant l'onde (v_1, P_1, μ_1 et T_1) sont des infiniment petits.

Identifions entre eux les termes du même ordre :

– l'ordre zéro donne : $P_0 = \dfrac{R}{M}\mu_0 T_0$ cela correspond à l'état d'équilibre (absence d'onde) ;

– l'ordre un donne : $\boxed{P_1 = \dfrac{R}{M}(\mu_0 T_1 + T_0 \mu_1)}$; c'est l'équation manquante. On peut la réécrire :

$$\boxed{P_1 = (\gamma - 1) C_V (\mu_0 T_1 + T_0 \mu_1)}$$

Il reste un terme d'ordre deux dans le membre de droite, $\dfrac{R}{M}\mu_1 T_1$, qui est négligeable devant les autres.

4) Partons de l'équation locale de conservation de l'énergie :

$$\mu_0 C_V \frac{\partial T_1}{\partial t} = -P_0 \frac{\partial v_1}{\partial x} + \kappa \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2},$$

et dérivons-la deux fois par rapport à x :

$$\boxed{\mu_0 C_V \left(\frac{\partial}{\partial t} - D_{th}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)\frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} = -P_0 \frac{\partial^3 v_1}{\partial x^3}} \qquad (1)$$

• L'équation de continuité nous donne :

$$\boxed{\mu_0 \frac{\partial^3 v_1}{\partial x^3} = -\frac{\partial^3 \mu_1}{\partial t \partial x^2}} \qquad (2)$$

• Utilisons l'équation d'état du gaz parfait pour exprimer $\dfrac{\partial^2 T_1}{\partial x^2}$:

$$T_1 = \frac{1}{(\gamma - 1)\mu_0 C_V} P_1 - \frac{T_0}{\mu_0}\mu_1 = \frac{1}{(\gamma - 1)\mu_0 C_V}\left(P_1 - \frac{P_0}{\mu_0}\mu_1\right).$$

On en déduit : $$\frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} = \frac{1}{(\gamma - 1)\mu_0 C_V}\left(\frac{\partial^2 P_1}{\partial x^2} - \frac{P_0}{\mu_0}\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x^2}\right).$$

L'équation d'Euler et l'équation de continuité nous donnent :

$$\frac{\partial^2 P_1}{\partial x^2} = -\mu_0 \frac{\partial^2 v_1}{\partial t \partial x} = \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial t^2}.$$

Finalement : $$\boxed{\frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} = \frac{1}{(\gamma - 1)\mu_0 C_V}\left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial t^2} - \frac{P_0}{\mu_0}\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x^2}\right)} \qquad (3)$$

• En combinant les trois équations (1), (2) et (3), on obtient :

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - D_{th}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)\left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial t^2} - \frac{P_0}{\mu_0}\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x^2}\right) = (\gamma - 1)\frac{P_0}{\mu_0}\frac{\partial^3 \mu_1}{\partial t \partial x^2},$$

ce qui donne après réarrangement :

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial t^2} - \frac{\gamma P_0}{\mu_0}\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x^2}\right) = D_{th}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial t^2} - \frac{P_0}{\mu_0}\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x^2}\right)}.$$

Cette équation (due au grand physicien anglais Brian Pippard) fait apparaître de manière très élégante l'imbrication des deux phénomènes de diffusion thermique et de propagation des ondes sonores.

Copyrighted material

5) **· Cas d'un fluide très bon conducteur de la chaleur**

Faisons tendre D_{th} vers l'infini.
Pour que le membre de gauche de l'équation reste fini, une solution consiste à annuler l'argument de la dérivée spatiale du membre de droite :

$$\boxed{\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial t^2} - \frac{P_0}{\mu_0}\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x^2} = 0}.$$

Nous obtenons une équation de d'Alembert à une dimension, caractérisée par une vitesse de propagation :

$$\boxed{c_T = \sqrt{\frac{P_0}{\mu_0}} = \sqrt{\frac{RT_0}{M}} = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \chi_T}}}.$$

Rappelons que $\chi_T = \frac{1}{\mu}\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{P}$ pour un gaz parfait, soit ici : $\chi_T = \frac{1}{P_0}$.

C'est le cas limite correspondant à une évolution isotherme des particules de fluide.

C'est cohérent avec l'hypothèse faite : si le fluide est très bon conducteur de la chaleur, il a toujours le temps de se « thermaliser », c'est-à-dire d'homogénéiser sa température par conduction thermique.

· Cas d'un fluide très mauvais conducteur de la chaleur

Annulons D_{th}. Le membre de gauche de l'équation est alors nul, ce qui est réalisé si :

$$\boxed{\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial t^2} - \frac{\gamma P_0}{\mu_0}\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x^2} = 0}.$$

C'est une équation de d'Alembert à une dimension caractérisée par une vitesse de propagation :

$$\boxed{c_S = \sqrt{\frac{\gamma P_0}{\mu_0}} = \sqrt{\frac{\gamma RT_0}{M}} = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \chi_S}}},$$

où χ_S désigne la compressibilité isentropique du gaz.

Rappelons que $\chi_S = \frac{1}{\mu}\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_S = \frac{\chi_T}{\gamma}$.

Ce cas limite correspond au cas du cours, où l'évolution des particules de fluide est adiabatique et réversible, c'est-à-dire isentropique. C'est cohérent avec l'hypothèse faite.

6) On cherche la solution de l'équation de propagation montrée ci-dessus en ondes planes progressives sinusoïdales proportionnelles à $\exp[-i(\omega t - kx)]$ avec ω réel positif et k complexe.

Cette méthode est validée par le fait que l'équation de propagation est linéaire (*cf.* programme de *physique des ondes*).

Pour que ces solutions soient acceptables, ω et k doivent vérifier la « relation de dispersion » suivante :

$$-i\omega(-\omega^2 + c_S^2 k^2) = D_{th}(-k^2)\left(-\omega^2 + \frac{c_S^2}{\gamma}k^2\right),$$

ce qui donne, en posant $\varepsilon = \frac{D_{th}k^2}{\omega} = \frac{D_{th}\omega}{c_S^2}$:

$$i(c_S^2 k^2 - \omega^2) = \varepsilon\left(\frac{c_S^2 k^2}{\gamma} - \omega^2\right), \text{ c'est-à-dire : } \boxed{k^2 = \frac{\omega^2}{c_S^2}\left(\frac{1 + i\varepsilon}{1 + i\frac{\varepsilon}{\gamma}}\right)}.$$

Copyrighted material

7) On prend $c_S \approx 340\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Pour $f = 1\,000$ Hz : $\varepsilon = 2{,}7 \cdot 10^{-6}$;

pour $f = 10$ kHz : $\varepsilon = 2{,}7 \cdot 10^{-5}$;

pour $f = 40$ kHz : $\varepsilon = 1{,}1 \cdot 10^{-4}$.

Conclusion :

Quelle que soit la fréquence considérée, ε est toujours très petit devant 1.

• Que signifie ce résultat physiquement ?

Soit L la distance caractéristique sur laquelle la chaleur diffuse pendant une période temporelle de l'onde ; on sait d'après le cours que :

$$L = \sqrt{D_{th} \frac{2\pi}{\omega}} = \sqrt{\frac{D_{th}}{\omega}}.$$

Or, nous venons de voir que :

$$\frac{D_{th}}{\omega} \ll \frac{1}{k^2}, \text{ c'est-à-dire : } \boxed{L^2 \ll \lambda^2}.$$

Cela signifie que la chaleur se « propage » sur une distance beaucoup plus courte que l'onde pendant une période temporelle de celle-ci.

Conclusion :

La diffusion thermique agira tout au plus comme un terme correctif, et sera le plus souvent négligeable.

• Dans ces conditions, on peut développer k^2, puis k à l'ordre un par rapport à ε :

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c_S^2}\left(1 + i\varepsilon\left(1 - \frac{1}{\gamma}\right)\right) \text{ soit : } \boxed{k = \frac{\omega}{c_S}\left(1 + i\frac{\gamma - 1}{2\gamma}\varepsilon\right)}.$$

On en déduit que :

$$k' = \Re e(k) = \frac{\omega}{c_S}.$$

On retrouve le résultat des ondes sonores isentropiques.

À l'ordre le plus bas, la diffusion thermique ne provoque donc **pas de dispersion des ondes sonores** (la vitesse de phase $v_\Phi = \frac{\omega}{k'}$ ne dépend pas de la fréquence).

La partie imaginaire du vecteur d'onde traduit, quant à elle, **l'atténuation de l'onde :**

$$k'' = \Im m(k) = \frac{\omega}{c_S}\frac{\gamma - 1}{2\gamma}\varepsilon.$$

Posons $\delta = \frac{1}{k''}$. L'onde sonore est alors proportionnelle à :

$$\boxed{\exp\left(-\frac{x}{\delta}\right)\exp\left[-i\omega\left(t - \frac{x}{c_S}\right)\right]}$$

Évaluons numériquement la distance δ caractéristique de l'atténuation du son par la diffusion thermique :

– à $f = 1$ kHz : $\delta \approx 140$ km !!!

– à $f = 40$ kHz : $\delta \approx 87$ m, ce qui est déjà plus raisonnable.

Conclusion :

La diffusion thermique a un effet imperceptible dans le domaine de l'audible, mais plus important quoique faible dans le domaine des ultrasons.

Copyrighted material

Hidden page

Énoncé du problème 1

Transition conducteur normal – supraconducteur dans un métal

À suffisamment basse température, certains métaux deviennent « supraconducteurs », c'est-à-dire qu'ils présentent les deux propriétés suivantes[1] :

(i) Si l'on place un échantillon supraconducteur dans un champ extérieur $\vec{B}_{ext}$, l'échantillon est parcouru, sur sa surface, par des « supracourants » créant un champ magnétique $\vec{B}_m$ qui a pour effet d'annuler le champ magnétique total à l'intérieur du milieu :

$$\vec{B} = \vec{B}_{ext} + \vec{B}_m = \vec{0} .$$

C'est l'effet Meissner - Ochsenfeld[2].

(ii) La résistivité électrique du milieu s'annule[3].

L'état supraconducteur ne peut exister que si la température T est inférieure à une température critique T_C caractéristique du métal.

Pour $T \leqslant T_C$, l'état supraconducteur est observé à condition que le champ extérieur ne dépasse pas un champ critique $B_C(T)$ qui est une fonction décroissante de T et qui finit par s'annuler pour $T = T_C$.

Dans cet état supraconducteur, l'aimantation d'un échantillon cylindrique allongé plongé dans le champ $\vec{B}_{ext}$ parallèle à son axe, est donnée par :

$$\boxed{\vec{M}_s = -\frac{\vec{B}_{ext}}{\mu_0}}$$ [4].

Pour $T > T_C$, ou bien si $B_{ext} > B_C(T)$ (avec $T \leqslant T_C$), le métal est dans l'état « conducteur normal » et ne présente alors aucune propriété magnétique :

$$\boxed{\vec{M}_n = \vec{0}}$$.

1) Les paramètres de contrôle étant T et $\vec{B}_{ext}$, quel est le potentiel thermodynamique convenable ?

Exprimer la condition d'équilibre entre la phase supraconductrice et la phase normale. Montrer qu'elle implique :

$$B_{ext,\,éq} = B_C(T) .$$

2) Soit s_n et s_s les entropies volumiques respectives des phases normale et supraconductrice.

Montrer que la « formule de Clapeyron » pour ce changement d'état s'écrit :

$$s_n - s_s = -\frac{d}{dT}\left(\frac{B_C^2(T)}{2\mu_0}\right).$$

Que devient la chaleur latente de changement d'état à la température T_C ?

3) On donne les capacités thermiques volumiques à champ extérieur constant pour l'étain dans chacune des deux phases :

$$C_n = bT^3 + \gamma T \quad \text{et} \quad C_s = aT^3 .$$

Les valeurs numériques sont : $a = 35{,}7\ J\cdot K^{-4}\cdot m^{-3}$; $b = 11{,}8\ J\cdot K^{-4}\cdot m^{-3}$; $\gamma = 110{,}4\ J\cdot K^{-2}\cdot m^{-3}$.

Déterminer les expressions des entropies volumiques $s_n(T, B_{ext})$ et $s_s(T, B_{ext})$. Que remarque-t-on ?

Copyrighted material

En déduire que la température critique vaut :

$$T_C = \sqrt{\frac{3\gamma}{a-b}}.$$

La comparer à la valeur expérimentale mesurée pour l'étain : $T_C = 3{,}722$ K.

4) Exprimer la chaleur latente volumique de changement d'état en fonction de la température et des paramètres T_C et γ.

Commenter son signe, sachant que dans la phase supraconductrice, les électrons de conduction se regroupent par paires dites « de Cooper ».

5) Déduire de ce qui précède l'équation de la courbe d'équilibre entre phases :

$$B_C(T) = B_0\left(1 - \frac{T^2}{T_C^2}\right)$$

où l'on a posé : $B_0^2 = \dfrac{\mu_0 \gamma T_C^2}{2}$.

Quel est le sens physique de la constante B_0 ?

La calculer numériquement. Ces résultats sont-ils en accord avec l'expérience ?

6) Montrer que les enthalpies libres volumiques des deux phases s'écrivent :

$$g_n(T, B_{ext}) = g_n(T) = -\frac{bT^4}{12} - \frac{\gamma T^2}{2}$$

$$\text{et} \quad g_s(T, B_{ext}) = -\frac{aT^4}{12} - \frac{\gamma T^2}{2}\left(1 - \frac{T^2}{2T_C^2}\right) - \frac{B_0^2}{2\mu_0}\left(1 - \frac{T^2}{T_C^2}\right)^2 + \frac{B_{ext}^2}{2\mu_0}.$$

Vérifier que ces expressions sont compatibles avec les conditions expérimentales de stabilité de l'état supraconducteur.

7) Partant d'un état supraconducteur de température T voisine de T_C, sans champ extérieur initial, on applique lentement un champ extérieur B_{ext} supérieur à la valeur critique, le matériau étant thermiquement isolé.

Montrer qu'au cours de cette transformation, le milieu subit nécessairement un refroidissement et déterminer sa variation de température δT. Interpréter.

1 Insistons sur le fait que les deux propriétés doivent être vérifiées pour pouvoir parler d'état supraconducteur. La première propriété est d'ailleurs peut-être plus fondamentale que la seconde. En effet, si l'on place un échantillon présentant l'effet Meissner-Ochsenfeld dans le champ d'un aimant permanent, l'échantillon est le siège de courants qui doivent se maintenir indéfiniment pour annuler le champ total, sans aucun apport d'énergie. Cela implique l'absence de tout phénomène dissipatif dans le milieu, et donc l'annulation de la résistivité.

2 On dit que les supraconducteurs présentent un diamagnétisme parfait.

3 D'où le qualificatif « supraconducteur ». Un métal dont la résistivité tend vers zéro correspond au modèle du conducteur parfait, qu'il ne faut donc pas confondre avec l'état supraconducteur qui est bien réel et pour lequel la résistivité est rigoureusement nulle.

4 Pour cette géométrie particulière, le champ créé par le matériau vaut : $\vec{B}_m = \mu_0 \vec{M}$, ce qui permet donc d'annuler le champ total.

Copyrighted material

Hidden page

s_n et s_s désignant les entropies volumiques des deux phases.

On a utilisé ici les expressions de M_n et M_s fournies par l'énoncé.

On en déduit :

$$-s_n = -s_s + \frac{B_C(T)}{\mu_0}\frac{dB_C}{dT},$$

ce qui nous donne :

$$\boxed{s_n - s_s = -\frac{d}{dT}\left(\frac{B_C^2(T)}{2\mu_0}\right)}.$$

Ce résultat est l'analogue de la formule de Clapeyron vue en cours.

• À la température critique T_C, nous savons, d'après l'énoncé, que le champ magnétique d'équilibre entre phases s'annule :

$$B_C(T_C) = 0.$$

Cela implique que :

$$s_n(T_C) - s_s(T_C) = -\frac{B_C(T_C)}{\mu_0}\frac{dB_C}{dT}(T_C) = 0$$

sous réserve que la pente $\frac{dB_C}{dT}(T_C)$ reste finie à la température T_C, ce que nous vérifierons ultérieurement.

***Conclusion* :**

La chaleur latente de changement d'état s'annule à la température T_C.

À la température T_C, on a donc égalité des entropies volumiques et des aimantations (nulles) des deux phases : à cette température, les dérivées premières des enthalpies libres volumiques des deux phases sont donc égales.

On peut donc dire que la transition conducteur normal – supraconducteur, qui est du premier ordre pour $T < T_C$, est du deuxième ordre à la température T_C (*cf.* exercice 4 du chapitre 2).

3) • Écrivons la différentielle de l'entropie volumique de la phase normale :

$$ds_n = \frac{C_n}{T}dT + \frac{k_n}{T}dB_{ext}$$

avec $k_n = T\left(\frac{\partial s_n}{\partial B_{ext}}\right)_T = T\left(\frac{\partial M_n}{\partial T}\right)_{B_{ext}}$ où nous avons utilisé la relation de Maxwell associée à la différentielle de g_n. Or, la phase normale est non magnétique : $M_n = 0$.

On en déduit que $k_n = 0$, et donc, en utilisant l'expression de C_n fournie par l'énoncé, on obtient : $ds_n = (bT^2 + \gamma)\,dT$,

ce qui s'intègre pour donner : $\boxed{s_n(T) = \frac{bT^3}{3} + \gamma T}$

(la constante d'intégration est fixée par le troisième principe de la thermodynamique).

On constate que l'entropie volumique de la phase normale ne dépend pas du champ appliqué. La phase normale étant non magnétique, ce n'est d'ailleurs pas surprenant.

• Procédons de même pour la phase supraconductrice :

$$ds_s = \frac{C_s}{T}dT + \frac{k_s}{T}dB_{ext}, \text{ où } k_s = T\left(\frac{\partial s_s}{\partial B_{ext}}\right)_T = T\left(\frac{\partial M_s}{\partial T}\right)_{B_{ext}}.$$

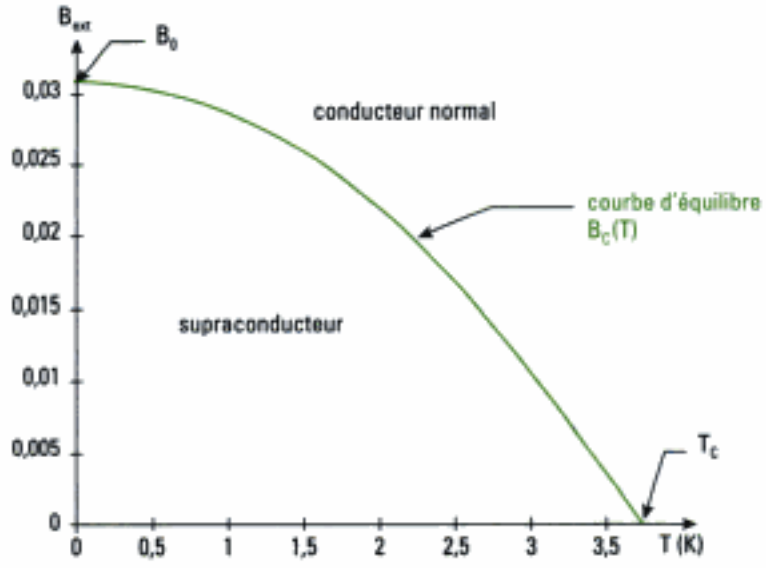
Or l'aimantation de la phase supraconductrice ne dépend que du champ extérieur, pas de la température :

$$M_s = -\frac{B_{ext}}{\mu_0}.$$

Copyrighted material

Hidden page

Traçons la courbe $B_C(T)$:



Les résultats obtenus par cette théorie thermodynamique sont donc en tout point conformes aux faits expérimentaux exposés par l'énoncé.

On constate bien, au passage, que la pente de la courbe d'équilibre est finie à T_C.

6) • ***Phase normale***

On a : $$dg_n = -s_n\,dT - M_n\,dB_{ext} = -s_n\,dT = -\left(\frac{bT^3}{3} + \gamma T\right)dT .$$

On intègre par rapport à T et on obtient :

$$\boxed{g_n(T, B_{ext}) = g_n(T) = -\frac{bT^4}{12} - \frac{\gamma T^2}{2}}$$

en choisissant arbitrairement la constante d'intégration nulle.

• ***Phase supraconductrice***

De même, on écrit : $$dg_s = -s_s\,dT - M_s\,dB_{ext} .$$

On en déduit : $\left(\frac{\partial g_s}{\partial T}\right)_{B_{ext}} = -s_s = -\frac{aT^3}{3}$ et $\left(\frac{\partial g_s}{\partial B_{ext}}\right)_T = -M_s = -\frac{B_{ext}}{\mu_0}$.

En intégrant par rapport à T, on obtient :

$$g_s(T, B_{ext}) = -\frac{aT^4}{12} + \Psi(B_{ext}) .$$

En dérivant par rapport à B_{ext} et en identifiant, il vient :

$$\Psi(B_{ext}) = \left(\frac{\partial g_s}{\partial B_{ext}}\right)_T = \frac{B_{ext}}{\mu_0},$$

ce qui donne : $$\Psi(B_{ext}) = \frac{B_{ext}^2}{2\mu_0} + K$$

où K est une constante à déterminer.

Attention ! Nous ne pouvons plus choisir K de manière arbitraire comme nous l'avons fait dans le cas de g_n car cela reviendrait à prendre deux références différentes pour les énergies.

Conclusion provisoire : $g_s(T, B_{ext}) = -\frac{aT^4}{12} + \frac{B_{ext}^2}{2\mu_0} + K .$

Copyrighted material

Il reste à déterminer K. Pour cela, nous utilisons la « condition de raccordement » donnée par la condition d'équilibre entre phases :

$$g_s(T,B_C(T)) = -\frac{aT^4}{12} + \frac{B_{ext}^2}{2\mu_0} + K = -\frac{bT^4}{12} - \frac{\gamma T^2}{2} = g_n(T,B_C(T)),$$

avec $B_C(T) = B_0\left(1-\frac{T^2}{T_C^2}\right)$.

Finalement, on trouve : $K = -\frac{\gamma T^2}{2}\left(1-\frac{T^2}{2T_C^2}\right) - \frac{B_0^2}{2\mu_0}\left(1-\frac{T^2}{T_C^2}\right)^2$.

Conclusion : $\boxed{g_s(T,B_{ext}) = -\frac{aT^4}{12} + \frac{B_{ext}^2}{2\mu_0} - \frac{\gamma T^2}{2}\left(1-\frac{T^2}{2T_C^2}\right) - \frac{B_0^2}{2\mu_0}\left(1-\frac{T^2}{T_C^2}\right)^2}$

• La phase supraconductrice est stable si : $g_s(T,B_{ext}) < g_n(T,B_{ext})$.

En remplaçant g_s et g_n par leurs expressions, cela donne :

$$-\frac{aT^4}{12} + \frac{B_{ext}^2}{2\mu_0} - \frac{\gamma T^2}{2}\left(1-\frac{T^2}{2T_C^2}\right) - \frac{B_0^2}{2\mu_0}\left(1-\frac{T^2}{T_C^2}\right)^2 < -\frac{bT^4}{12} - \frac{\gamma T^2}{2},$$

c'est-à-dire : $$\frac{B_{ext}^2}{2\mu_0} < \frac{(a-b)T^4}{12} - \frac{\gamma T^4}{4T_C^2} + \frac{B_C^2(T)}{2\mu_0};$$

or $$\frac{(a-b)T^4}{12} = \frac{\gamma T^4}{4T_C^2}$$

d'où finalement : $$\frac{B_{ext}^2}{2\mu_0} < \frac{B_C^2(T)}{2\mu_0}.$$

Conclusion :

La phase supraconductrice est stable si $B_{ext} < B_C(T)$, ce qui suppose aussi $T < T_C$ pour que $B_C(T)$ soit défini (et positif).

7) La transformation étant lente, on peut faire l'hypothèse qu'elle est réversible ; de plus, comme elle est adiabatique, elle est isentropique.

L'état initial $(T, B_{ext} = 0)$ est supraducteur ; l'état final $(T + \delta T, B_{ext})$ est normal.

Par conséquent, on peut écrire : $s_s(T, B_{ext} = 0) = s_n(T + \delta T, B_{ext})$

c'est-à-dire : $$s_s(T) = s_n(T + \delta T),$$

les entropies volumiques étant indépendantes du champ appliqué.

Donc :

$$\frac{aT^3}{3} = \frac{b(T+\delta T)^3}{3} + \gamma(T+\delta T) = \frac{bT^3}{3}\left(1+3\frac{\delta T}{T}\right) + \gamma T\left(1+\frac{\delta T}{T}\right),$$

en linéarisant l'équation, la variation de température étant très faible devant T.

On en déduit :

$$\frac{\delta T}{T} \approx \left(\frac{\gamma T}{\gamma T + bT^3}\right)\left(\frac{T^2}{T_C^2} - 1\right) < 0.$$

Le milieu subit effectivement un refroidissement lors de cette transformation.

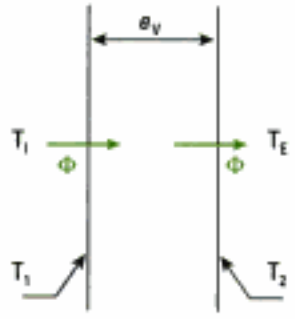
Nous avons vu précédemment (question 4)) que l'entropie volumique de la phase normale est supérieure à l'entropie volumique de la phase supraconductrice. Le changement d'état s'accompagne donc *a priori* d'une augmentation de l'entropie. La transformation étant isentropique, il se produit un refroidissement du milieu permettant de contrebalancer l'effet précédent.

Copyrighted material

Hidden page

Solution du problème 2

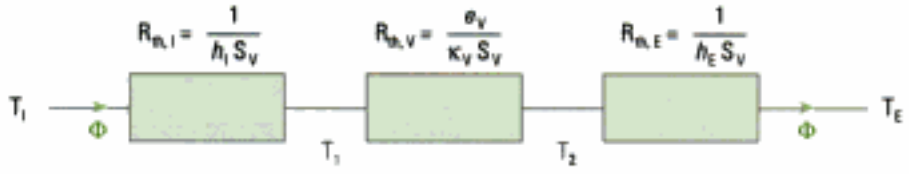
I – 1) Il s'agit d'un problème unidimensionnel en régime stationnaire : on peut donc utiliser la notion de conductance thermique, comme dans le cours.



Comme on est en régime stationnaire, on peut écrire (comme dans le cours) :

$$\Phi = h_I S_V (T_I - T_1) = \frac{\kappa_V S_V}{e_V}(T_1 - T_2) = h_E S_V (T_2 - T_E).$$

Le schéma électrique équivalent à la vitre est donc :



Par conséquent :

$$\boxed{R_V = \frac{T_I - T_E}{\Phi} = \frac{1}{S_V}\left(\frac{1}{h_I} + \frac{e_V}{\kappa_V} + \frac{1}{h_E}\right)}$$

Numériquement, cela donne : $\mathbf{R_V = 0{,}15\ K \cdot W^{-1}}$.

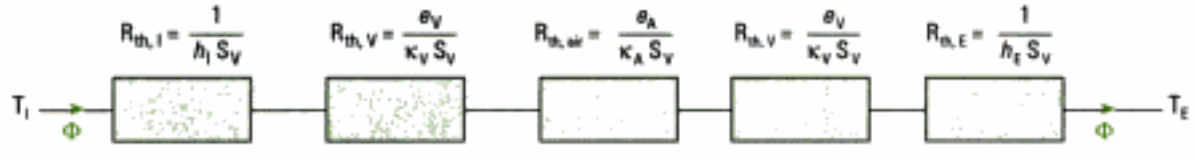
I – 2) L'air emprisonné entre les deux vitres étant supposé au repos, le transfert thermique à travers cette couche d'air est purement conductif.

Il suffit donc de rajouter deux résistances thermiques en série :

une pour la couche d'air $\left(R_{th,air} = \frac{e_A}{\kappa_A S_V}\right)$,

l'autre pour la seconde vitre $\left(R_{th,V} = \frac{e_V}{\kappa_V S_V}\right)$.

Schéma électrique équivalent :



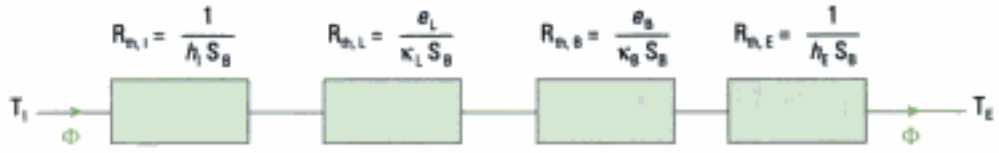
Conclusion :

$$\boxed{R_{DV} = \frac{T_I - T_E}{\Phi} = \frac{1}{S_V}\left(\frac{1}{h_I} + \frac{2\,e_V}{\kappa_V} + \frac{e_A}{\kappa_A} + \frac{1}{h_E}\right)}$$

soit *numériquement* : $\mathbf{R_{DV} = 0{,}35\ K \cdot W^{-1}}$.

Copyrighted material

I – 3) Le raisonnement et le calcul sont identiques : il s'agit de l'association en série de quatre résistances thermiques :



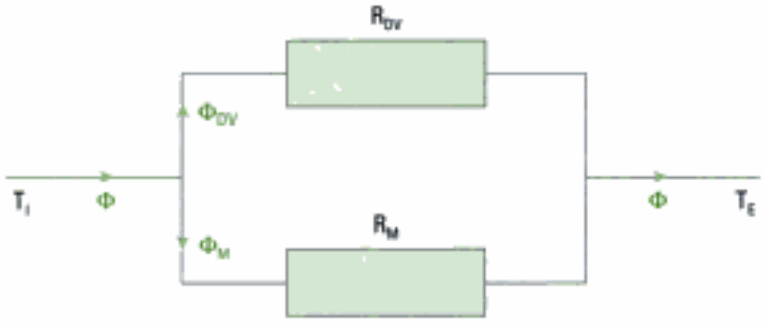
Conclusion :

$$\boxed{R_M = \frac{T_I - T_E}{\Phi} = \frac{1}{S_B}\left(\frac{1}{h_I} + \frac{e_L}{\kappa_L} + \frac{e_B}{\kappa_B} + \frac{1}{h_E}\right)},$$

soit *numériquement* : $\mathbf{R_M = 0{,}10\ K \cdot W^{-1}}$.

I – 4) Soit Φ_{DV} le flux thermique à travers le double vitrage, et Φ_M le flux thermique à travers le mur. Le flux total traversant l'ensemble vaut : $\Phi = \Phi_{DV} + \Phi_M$.

De plus, le mur et le double vitrage sont soumis à la même différence de température $T_I - T_E$. Ils sont donc montés en parallèle :



La conductance équivalente à l'ensemble vaut donc :

$$\boxed{G_E = G_M + G_{DV}},$$

avec $G_{DV} = \dfrac{S_{DV}}{\left(\frac{1}{h_I} + \frac{2\,e_V}{\kappa_V} + \frac{e_A}{\kappa_A} + \frac{1}{h_E}\right)} = 9{,}9\ W \cdot K^{-1}$ et $G_M = \dfrac{S_B}{\left(\frac{1}{h_I} + \frac{e_L}{\kappa_L} + \frac{e_B}{\kappa_B} + \frac{1}{h_E}\right)} = 10\ W \cdot K^{-1}$.

Conclusion :

$$\mathbf{G_E = 19{,}9\ W \cdot K^{-1}}, \text{ soit : } \mathbf{R_E = 0{,}05\ W \cdot K^{-1}}.$$

I – 5) • Pour maintenir une température intérieure de 19°C, la température extérieure valant 4°C, la puissance fournie par l'installation de chauffage, P, doit compenser le flux thermique global à travers la paroi extérieure (en supposant que les flux thermiques à travers les cloisons, les murs intérieurs, le plafond et le plancher sont nuls, c'est-à-dire en supposant que la température des autres appartements est aussi 19°C). Il faudrait fournir une puissance :

$$\boxed{P = G_E(T_I - T_E) = 298\ W}$$

ce qui semble bien peu pour un studio.

Le modèle est donc insuffisant, car il ne tient pas compte du nécessaire renouvellement de l'air du studio (assuré par une Ventilation Mécanique Contrôlée), injectant de l'air pur à T_E, éjectant l'air vicié à T_I.

Copyrighted material

• Cherchons à évaluer un ordre de grandeur de la puissance supplémentaire P' que cela requerrait de la part de l'installation de chauffage : supposons que l'air du studio est renouvelé une fois par heure. Prenons une surface habitable de 25 m², une hauteur sous plafond de 2,40 m. Assimilons l'air à un gaz parfait, et supposons la transformation subie isobare.

$$P' = \frac{\text{masse d'air renouvelé}}{\text{temps de renouvellement}} C_{P,air}(T_I - T_E) = \frac{\mu_{air} V}{\tau} C_{P,air}(T_I - T_E).$$

Avec : $V = 60\ m^3$, $\tau = 3\ 600\ s$, $\mu_{air} = 1{,}3\ kg \cdot m^{-3}$, $C_{P,air} = 1{,}0\ kJ \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$, on trouve :

$$\boxed{P' = 325\ W}$$

On constate donc que la ventilation du studio intervient pour une part au moins aussi importante dans son chauffage que les pertes à travers les parois.

II – 1) Faisons un bilan de puissance sur le système {studio} :

$$\frac{dU(t)}{dt} = -\Phi_E - \Phi_V, \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \Phi_E = G_E(T_I(t) - T_E) > 0 \\ \Phi_V = G_V(T_I(t) - T_V) < 0 \end{cases}.$$

Φ_E et Φ_V désignent les flux thermiques respectifs du studio vers l'extérieur et vers les appartements voisins.

La capacité thermique du studio valant C :

$$\frac{dU(t)}{dt} = C\frac{dT_I(t)}{dt}.$$

On en déduit l'équation différentielle régissant T_I :

$$C\frac{dT_I(t)}{dt} = -G_E(T_I(t) - T_E) - G_V(T_I(t) - T_V)$$

que l'on peut récrire sous la forme :

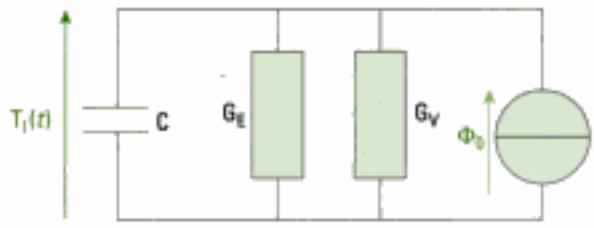
$$\boxed{C\frac{dT_I(t)}{dt} + (G_E + G_V)T_I(t) = \Phi_0} \quad \text{avec} \quad \boxed{\Phi_0 = G_E T_E + G_V T_V}$$

• Φ_0 est l'analogue d'une source de courant ;

• $G_E T_I(t)$ et $G_V T_I(t)$ sont les analogues des courants circulant dans deux conductances soumises à la même tension $T_I(t)$, donc montées en parallèle ;

• $C\frac{dT_I(t)}{dt}$ est l'analogue d'un courant proportionnel à la dérivée du « potentiel » $T_I(t)$; il s'agit donc d'un courant circulant dans un condensateur de capacité C soumis à la tension $T_I(t)$.

D'où le schéma équivalent :



II – 2) • D'après l'équation différentielle vérifiée par $T_I(t)$, la constante de temps τ caractéristique de l'évolution de la température du studio vaut :

$$\boxed{\tau = \frac{G_E + G_V}{C} = 1\ 004\ s \approx 1\ h\ 23\ min}$$

• $T_{I,fin}$ correspond au régime permanent forcé par Φ_0.

Copyrighted material

Donc :

$$T_{I,fin} = \frac{\Phi_0}{G_E + G_V} = \frac{G_E T_E + G_V T_V}{G_E + G_V}$$

Numériquement, cela donne : $\mathbf{T_{I,fin} = 288\ K = 15\ °C}$.

On constate qu'en régime permanent, la capacité thermique n'intervient plus.

II – 3) L'approximation quasi-stationnaire nous a permis d'utiliser le formalisme des conductances thermiques. Vérifions qu'elle est bien applicable.

Il faut comparer le temps τ avec le temps caractéristique de la diffusion thermique à travers les différents milieux formant les parois.

Le régime quasi-permanent de diffusion sera atteint si τ est nettement supérieur à tous les temps de diffusion caractérisant les différents milieux.

Pour un milieu d'épaisseur e, de diffusivité thermique D_{th}, le temps caractéristique de la diffusion est de l'ordre de $\tau_D = \frac{e^2}{D_{th}}$.

L'approximation quasi-stationnaire est donc valable si $\tau \gg \frac{e^2}{D_{th}}$ **pour tous les milieux.**

- **Pour le béton :** $D_{th,B} = \frac{\kappa_B}{\mu_B C_B} \approx 2 \cdot 10^{-10}\ m^2 \cdot s^{-1}$; donc $\tau_{D,B} \approx \frac{e_B^2}{D_{th,B}} \approx 4 \cdot 10^7\ s$.

Conclusion : $\tau \ll \tau_{D,B}$

L'approximation quasi-stationnaire n'est pas du tout vérifiée pour le béton.

- **Pour le verre :** $D_{th,V} = \frac{\kappa_V}{\mu_V C_V} = 2 \cdot 10^{-9}\ m^2 \cdot s^{-1}$; donc $\tau_{D,V} = \frac{e_V^2}{D_{th,V}} \approx 2{,}9 \cdot 10^3\ s$.

Conclusion : $\tau > \tau_{D,V}$

L'approximation quasi-stationnaire est moyennement bien vérifiée pour le verre.

- **Pour la couche d'air du double vitrage :**

$$D_{th,A} = \frac{\kappa_A}{\mu_A C_{P,A}} = 2 \cdot 10^{-5}\ m^2 \cdot s^{-1} \text{ ; donc } \tau_{D,A} \approx \frac{e_A^2}{D_{th,A}} \approx 1{,}3\ s.$$

Conclusion : $\tau \gg \tau_{D,A}$

L'approximation quasi-stationnaire est très bien vérifiée pour l'air.

Conclusion générale :

L'approximation quasi-stationnaire faite ici semble pour le moins suspecte, notamment pour ce qui est du béton…

Copyrighted material

Hidden page

2) Pour résoudre les équations précédentes, il est nécessaire de disposer de conditions aux limites.

On cherche ici les conditions de raccordement vérifiées par les deux champs de température à l'interface.

Montrer que celles-ci s'écrivent :

$$\begin{cases} T_{liq}(z=0) = T_{sol}(z=0) = T_f \\ \kappa_{sol}\left(\dfrac{\partial T_{sol}}{\partial z}\right)_{z=0} - \kappa_{liq}\left(\dfrac{\partial T_{liq}}{\partial z}\right)_{z=0} = V L_f , \end{cases}$$

où T_f est la température de fusion de l'alliage et L_f, sa chaleur latente volumique de fusion.

3) Montrer que si l'on suppose les conductivités thermiques des deux phases égales et si la chaleur latente est suffisamment faible, le gradient de température à l'interface est continu :

$$\left(\frac{\partial T_{liq}}{\partial z}\right)_{z=0} = \left(\frac{\partial T_{sol}}{\partial z}\right)_{z=0} = G.$$

On fait cette hypothèse dans toute la suite.

4) Déterminer complètement les champs de température $T_{liq}(z)$ et $T_{sol}(z)$ en fonction des paramètres T_f, G et des longueurs caractéristiques définies par : $\delta_{liq} = \dfrac{D_{th,liq}}{V}$ et $\delta_{sol} = \dfrac{D_{th,sol}}{V}$.

5) On suppose à partir de maintenant que :

i) $\delta_{liq} = \delta_{sol} = \delta$;

ii) la longueur de l'échantillon est très petite devant δ.

Montrer que, dans ces conditions, la température dans tout l'échantillon est donnée par :

$$T(z) = T_f + Gz.$$

On adopte ce résultat dans toute la suite du problème.

On notera au passage que le champ de température trouvé est indépendant de la vitesse de tirage, sous réserve que les hypothèses soient vérifiées.

6) Vérification des hypothèses

Données numériques (supposées communes aux deux phases) :

$\kappa = 0{,}11\ W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$; $\mu = 3{,}42 \cdot 10^3\ kg \cdot m^{-3}$; $C = 502\ J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$ (capacité thermique massique) ; $L_{f,mass} = 10{,}1\ kJ \cdot kg^{-1}$.

a) La longueur de l'échantillon est environ 2 cm. Que pensez-vous de la validité de l'hypothèse faite à la question **5)** selon que la vitesse de tirage vaut : $V = 10\ \mu m \cdot s^{-1}$ ou $V = 1\ \mu m \cdot s^{-1}$?

b) Le gradient de température valant $G = 100\ K \cdot cm^{-1}$, que peut-on dire de la validité de l'hypothèse consistant à négliger la chaleur libérée à l'interface du fait de la solidification ?

II – Étude de l'interface plane : profil de concentration dans le liquide

Jusqu'à présent, on ne s'est pas soucié de la présence de l'impureté Br_2 dans la matrice de CBr_4. On cherche maintenant à déterminer la répartition de la concentration en Br_2 dans l'échantillon.

Le coefficient de diffusion de Br_2 dans la phase liquide est noté D. **En revanche, on suppose que Br_2 ne diffuse pas dans le solide.**

Soit C_0 la concentration de Br_2 dans la phase solide ; C_0 est également la concentration de Br_2 dans tout l'échantillon, avant solidification.

Copyrighted material

On donne l'allure du diagramme binaire de l'alliage dans le domaine de température et de concentration considérées :

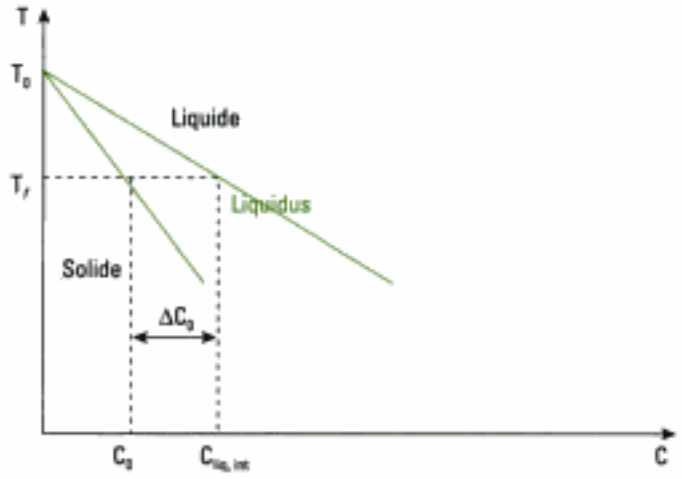


Figure 2

1) Déduire de la partie I. l'équation aux dérivées partielles que vérifie la concentration $C(z,t)$ de Br_2 dans la phase liquide mesurée dans le référentiel du front de solidification.

 Mettre en évidence une longueur caractéristique de la diffusion de Br_2 dans le liquide, notée δ_C.

2) En supposant l'échantillon de très grande longueur par rapport à la distance δ_C, déterminer le profil de concentration $C(z)$ de Br_2 dans la phase liquide en fonction des paramètres C_0, ΔC_0 et δ_C. Représenter ce profil de concentration et commenter.

3) On donne : $D = 1{,}2 \cdot 10^{-9}\ m^2 \cdot s^{-1}$.

 Évaluer la distance δ_C selon que la vitesse de tirage vaut : $V = 10\ \mu m \cdot s^{-1}$ ou $V = 1\ \mu m \cdot s^{-1}$.

 Qu'en dites-vous ? Comparer avec les résultats de la question **5)**.

III – Étude linéaire de la stabilité de l'interface plane

Au-delà d'une certaine vitesse de tirage critique V_C, le front de solidification se déforme et devient bosselé. Dans le référentiel $Oxyz$ en translation rectiligne uniforme à la vitesse $\vec{V}$, on modélise son nouveau profil par une sinusoïde d'équation complexe :

$$\zeta(x,t) = \zeta_0 \exp(ikx + \omega t).$$

Un point se trouvant sur l'interface a donc pour coordonnées $(x, \zeta(x,t))$.

Le facteur exponentiel réel $\exp(\omega t)$ traduit l'éventuelle croissance de la déformation sinusoïdale.

Il y aura instabilité du front plan si $\omega > 0$: nous allons montrer que cette condition est réalisée au-delà d'une certaine vitesse de tirage.

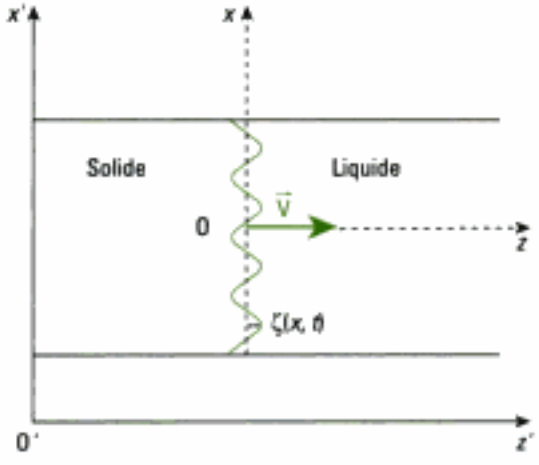


Figure 3

Copyrighted material

On cherche la répartition de concentration dans la phase liquide sous la forme :

$$C(x,z,t) = C_0 + \Delta C_0 \exp\left(-\frac{z}{\delta_C}\right) + a \exp(-qz)\,\zeta(x,t)$$ *en notation complexe* ; q est un réel positif.

La concentration dans la phase solide est toujours uniforme : $C_{sol} = C_0$.

Bien que $\zeta(x,t)$ et $C(x,z,t)$ dépendent du temps, on fait l'hypothèse de quasi-stationnarité : toutes les dérivées temporelles sont supposées négligeables.

1) Commenter la forme recherchée pour $C(x,z,t)$. Quelle est l'équation aux dérivées partielles qui régit $C(x,z,t)$?

2) À partir de maintenant, on raisonne sur la variable sans dimension $u(x,z,t) = \dfrac{C(x,z,t) - C_0}{\Delta C_0}$. Donner son expression ainsi que l'équation à laquelle elle obéit.

3) Montrer que q et k sont liés par la relation : $q^2 - \dfrac{q}{\delta_C} = k^2$.
Expérimentalement, la période spatiale de la déformation $\lambda = \dfrac{2\pi}{k}$ est de l'ordre de 50 µm.
En déduire que : $q = k$.
Nous supposons ce résultat valable dans toute la suite.

4) Exprimer la température en un point de l'interface en fonction de T_f, température de fusion moyenne (c'est-à-dire température de l'interface plane), du gradient de température G et de la déformation $\zeta(x,t)$.
Soit m, la *valeur absolue* de la pente du « liquidus » (*cf.* figure 2).
Montrer que la variable réduite en un point de l'interface s'écrit :

$$u_{im}(x,\zeta(x,t),t) = 1 - \frac{G}{m\,\Delta C_0}\zeta(x,t).$$

C'est l'équation **(1)**.

5) L'interface est supposée faiblement déformée de sorte que l'on peut supposer : $|\zeta| \ll \lambda$.
De plus, d'après les données expérimentales, nous savons que $\lambda \ll \delta_C$.
En déduire que la variable réduite s'écrit :

$$u(x,z,t) \approx \exp\left(-\frac{z}{\delta_C}\right) + \left[\frac{1}{\delta_C} - \frac{G}{m\,\Delta C_0}\right]\exp(-kz)\,\zeta(x,t).$$

6) Montrer que la conservation de la matière à l'interface s'écrit :

$$u_{im}(x,\zeta(x,t),t)\left(V + \frac{\partial \zeta}{\partial t}\right) = -D\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)_{z=\zeta(x,t)}.$$

C'est l'équation **(2)**.

7) En ne gardant que les termes d'ordre un par rapport à la déformation $\zeta(x,t)$ (analyse linéaire), déduire des équations **(1)** et **(2)** l'existence d'une instabilité du front plan conduisant à sa déformation pour des vitesses de tirage supérieures à une valeur critique donnée par :

$$V_C = \frac{D\,G}{m\,\Delta C_0}.$$

On utilisera l'hypothèse $k\delta_C \gg 1$ et on fera les approximations nécessaires.
Commenter en lien avec l'introduction du problème.
Calculer numériquement cette vitesse critique pour un gradient $G = 100\ K \cdot cm^{-1}$.
On donne : $D = 1{,}2 \cdot 10^{-9}\ m^2 \cdot s^{-1}$; $m\Delta C_0 = 1{,}74\ K$.

Copyrighted material

Solution du problème 3

I – 1) La vitesse du front de solidification étant constante, on a un régime stationnaire à condition de se placer dans le référentiel lié au front.

Soit (x',y',z',t') les quatre variables d'espace-temps associées au référentiel du laboratoire $O'x'y'z'$.

Les deux phases solide et liquide étant au repos dans ce référentiel, les champs de température $T_{sol}(z',t')$ et $T_{liq}(z',t')$ sont régis par les deux équations de la chaleur :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial T_{sol}}{\partial t'} = D_{th,sol}\dfrac{\partial T_{sol}}{\partial z'^2} \\ \dfrac{\partial T_{liq}}{\partial t'} = D_{th,liq}\dfrac{\partial T_{liq}}{\partial z'^2} \end{cases}.$$

Soit (x,y,z,t) les quatre variables d'espace-temps associées au référentiel du front de solidification $Oxyz$. Les formules de changement de référentiel s'écrivent :

$$\begin{cases} x' = x \\ y' = y \\ z' = z + Vt \\ t' = t \end{cases} \quad \text{c'est-à-dire :} \quad \begin{cases} z = z' + Vt' \\ t = t' \end{cases}.$$

Il s'agit maintenant de trouver les deux équations aux dérivées partielles régissant les champs de température $T_{sol}(z,t)$ et $T_{liq}(z,t)$ **mesurés dans le référentiel du front.**

Soit une fonction $f(z',t')$ arbitraire ; faisons le changement de variables $z' \to z$ et $t' \to t$:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial f}{\partial t'} = \dfrac{\partial f}{\partial t}\dfrac{\partial t}{\partial t'} + \dfrac{\partial f}{\partial z}\dfrac{\partial z}{\partial t'} = \dfrac{\partial f}{\partial t} - V\dfrac{\partial f}{\partial z} \\ \dfrac{\partial f}{\partial z'} = \dfrac{\partial f}{\partial t}\dfrac{\partial t}{\partial z'} + \dfrac{\partial f}{\partial z}\dfrac{\partial z}{\partial z'} = 0 + \dfrac{\partial f}{\partial z} \end{cases}$$

ce qui donne :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial z'^2} = \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}.$$

On déduit des deux équations de diffusion régissant les deux champs de température :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial T_{sol}}{\partial t'} = \dfrac{\partial T_{sol}}{\partial t} - V\dfrac{\partial T_{sol}}{\partial z} = D_{th,sol}\dfrac{\partial T_{sol}}{\partial z'^2} = D_{th,sol}\dfrac{\partial T_{sol}}{\partial z^2} \\ \dfrac{\partial T_{liq}}{\partial t'} = \dfrac{\partial T_{liq}}{\partial t} - V\dfrac{\partial T_{liq}}{\partial z} = D_{th,liq}\dfrac{\partial T_{liq}}{\partial z'^2} = D_{th,liq}\dfrac{\partial T_{liq}}{\partial z^2}. \end{cases}$$

Compte tenu du fait que **le régime est stationnaire dans Oxyz** $\left(\dfrac{\partial f}{\partial t} = 0\right)$, on arrive aux deux équations demandées :

$$\boxed{\begin{cases} D_{th,sol}\dfrac{\partial T_{sol}}{\partial z^2} + V\dfrac{\partial T_{sol}}{\partial z} = 0 \\ D_{th,liq}\dfrac{\partial T_{liq}}{\partial z^2} + V\dfrac{\partial T_{liq}}{\partial z} = 0 \end{cases}}$$

Copyrighted material

Hidden page

c'est-à-dire : $\begin{cases} T_{sol}(z) = -A\delta_{sol}\exp\left(-\dfrac{z}{\delta_{sol}}\right) + B \\ T_{liq}(z) = -A'\delta_{liq}\exp\left(-\dfrac{z}{\delta_{liq}}\right) + B'. \end{cases}$

Il reste à trouver les quatre constantes d'intégration à l'aide des conditions aux limites :

• $\left(\dfrac{\partial T_{sol}}{\partial z}\right)_{z=0} \approx \left(\dfrac{\partial T_{liq}}{\partial z}\right)_{z=0} \approx G$, ce qui donne : $A = A' = G$;

• $T_{sol}(z=0) = T_{liq}(z=0) = T_f$ ce qui donne : $\begin{cases} B = T_f + G\delta_{sol} \\ B' = T_f + G\delta_{liq} \end{cases}$.

Conclusion : $\boxed{\begin{cases} T_{sol}(z \leqslant 0) = T_f + G\delta_{sol}\left[1 - \exp\left(-\dfrac{z}{\delta_{sol}}\right)\right] \\ T_{liq}(z \geqslant 0) = T_f + G\delta_{liq}\left[1 - \exp\left(-\dfrac{z}{\delta_{liq}}\right)\right] \end{cases}}$

I – 5) Les deux longueurs caractéristiques sont supposées égales. La loi de répartition de la température est donc la même dans les deux phases :

$$T(z) = T_f + G\delta\left[1 - \exp\left(-\frac{z}{\delta}\right)\right].$$

De plus, si la longueur de l'échantillon est très petite devant δ, on peut développer l'exponentielle à l'ordre un en $\dfrac{z}{\delta}$: $\exp\left(-\dfrac{z}{\delta}\right) = 1 - \dfrac{z}{\delta}$.

On en tire immédiatement : $\boxed{T(z) = T_f + G z}$.

I – 6) **a)** Calculons la diffusivité thermique du matériau (supposée identique dans les deux phases) :

$$D_{th} = \frac{\kappa}{\mu C} = 6{,}4 \cdot 10^{-8}\ m^2 \cdot s^{-1}.$$

Pour une vitesse de tirage $V = 10\ \mu m \cdot s^{-1}$, on trouve : $\delta = 6{,}4$ mm.

Pour une vitesse de tirage $V = 1\ \mu m \cdot s^{-1}$, cela donne : $\delta = 6{,}4$ cm.

La longueur de l'échantillon étant 2 cm, l'hypothèse faite au **I – 5)** est à peu près correctement vérifiée pour $V = 1\ \mu m \cdot s^{-1}$, mais elle ne l'est pas du tout pour $V = 10\ \mu m \cdot s^{-1}$.

b) Calculons la chaleur latente volumique : $L_{f,vol} = \mu L_{f,mass} = 3{,}45 \cdot 10^3\ kJ \cdot m^{-3}$.

Évaluons numériquement les différents termes de l'équation traduisant le bilan enthalpique à l'interface :

$VL_{f,vol} = 34{,}5\ W \cdot m^{-2}$ pour $V = 10\ \mu m \cdot s^{-1}$;

$VL_{f,vol} = 3{,}45\ W \cdot m^{-2}$ pour $V = 1\ \mu m \cdot s^{-1}$;

$$\kappa\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_{z=0} = \kappa G = 1\,100\ W \cdot m^{-2}.$$

L'approximation consistant à négliger la chaleur dégagée par la solidification est donc excellente à condition que la vitesse de tirage soit assez faible.

Copyrighted material

II – 1) Dans le référentiel du laboratoire, où le matériau est au repos, la concentration $C(z', t')$ vérifie l'équation de la diffusion : $\dfrac{\partial C}{\partial t'} = D\dfrac{\partial C}{\partial z'^2}$.

En suivant le même raisonnement qu'à la question **I – 1)**, on en déduit que dans le référentiel du front de solidification (où le régime est stationnaire), la concentration $C(z, t)$ est régie par l'équation :

$$\boxed{\frac{\partial C}{\partial z^2} + \frac{1}{\delta_C}\frac{\partial C}{\partial z} = 0} \text{ avec } \boxed{\delta_C = \frac{D}{V}}$$

II – 2) Dans la phase solide, la concentration est uniforme puisqu'on y néglige la diffusion : $C_{sol}(z \leqslant 0) = C_0$.

Dans la phase liquide, la solution générale $C(z)$ est de la même forme que la température à la question **I – 4)** :

$$C(z) = -A\,\delta_C \exp\left(-\frac{z}{\delta_C}\right) + B\,.$$

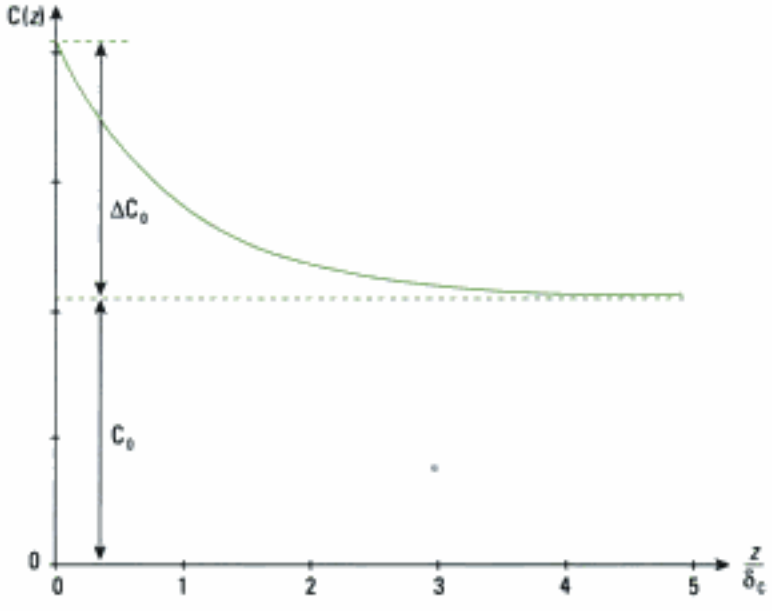
Déterminons les constantes A et B à l'aide des conditions aux limites :

– à l'infini : $C(z \to \infty) = C_0 = B$ car C_0 est la concentration supposée uniforme dans tout le matériau avant solidification ; loin du front (la longueur de l'échantillon est supposée très supérieure à δ_C), l'inhomogénéité de concentration due à la solidification n'est pas perceptible.

– en $z = 0$: $C(0) = C_0 + \Delta C_0 = -A\delta_C + C_0$ ce qui donne : $A = -\dfrac{\Delta C_0}{\delta_C}$.

On en déduit le profil de concentration dans le liquide :

$$\boxed{C(z) = C_0 + \Delta C_0 \exp\left(-\frac{z}{\delta_C}\right)}.$$



On constate l'accumulation de Br_2 au voisinage du front de solidification, ces impuretés étant évacuées par diffusion dans le liquide vers les z croissants.

II – 3) Pour $V = 1\ \mu m \cdot s^{-1}$, $\delta_C = 1{,}2$ mm ; pour $V = 10\ \mu m \cdot s^{-1}$, $\delta_C = 0{,}12$ mm.

Dans tous les cas, on peut considérer que la longueur de l'échantillon est très grande devant la distance δ_C. C'est l'hypothèse inverse de celle faite dans le cas de la diffusion thermique.

Copyrighted material

III – 1) Le terme $C_0 + \Delta C_0\left(-\frac{z}{\delta_C}\right)$ correspond au cas de l'interface plane.

Dans la solution recherchée, le terme correctif $a\exp(-qz)\,\zeta(x,t)$ est *proportionnel* $\zeta(x,t)$ à la déformation du front : il s'agit bien d'une analyse *linéaire*.

Il apparaît en outre un facteur d'atténuation $\exp(-qz)$ traduisant le fait que l'influence de la perturbation doit devenir nulle à grande distance.

La concentration $C(x',z',t')$ est évidemment régie par l'équation de la diffusion à **deux dimensions** :

$$\frac{\partial C}{\partial t'} = D\,\Delta C = D\left[\frac{\partial C}{\partial x'^2} + \frac{\partial C}{\partial z'^2}\right],$$

ce qui donne, avec les variables attachées au référentiel de l'interface :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 0 = D\left[\frac{\partial C}{\partial x^2} + \frac{\partial C}{\partial z^2}\right] + V\frac{\partial C}{\partial z},$$

ce qu'on peut récrire sous la forme :

$$\boxed{\frac{\partial C}{\partial x^2} + \frac{\partial C}{\partial z^2} + \frac{1}{\delta_C}\frac{\partial C}{\partial z} = 0}$$

Il est essentiel de faire l'hypothèse du régime quasi-stationnaire, sans laquelle l'équation régissant la concentration comporterait une dérivée temporelle supplémentaire.

III – 2) En utilisant l'expression cherchée pour $C(x,z,t)$, on obtient :

$$\boxed{u(x,z,t) = \exp\left(-\frac{z}{\delta_C}\right) + \frac{a\zeta_{s0}}{\Delta C_0}(ikx - qz + \omega t)}$$

$u(x,z,t)$ est évidemment régie par la même équation :

$$\boxed{\frac{\partial u}{\partial x^2} + \frac{\partial u}{\partial z^2} + \frac{1}{\delta_C}\frac{\partial u}{\partial z} = 0}$$

III – 3) Il suffit d'injecter la solution cherchée dans l'équation qui pilote $u(x,z,t)$:

$$\left(-k^2 + q^2 - \frac{q}{\delta_C}\right)\frac{a\zeta_{s0}}{\Delta C_0}\exp(ikx - qz + \omega t) + \left(\frac{1}{\delta_C^2} + \frac{1}{\delta_C}\left(-\frac{1}{\delta_C}\right)\right)\exp\left(-\frac{z}{\delta_C}\right) = 0,$$

ce qui donne :

$$\boxed{q^2 - \frac{q}{\delta_C} = k^2}$$

C'est une équation du second degré qui se résout facilement :

$$q = \frac{1}{2\delta_C}(1 + \sqrt{1 + 4\delta_C^2 k^2})$$

(seule la racine positive est physiquement acceptable).

Nous avons vu (**II – 3**)) que δ_C est de l'ordre du mm. Étant donné la valeur de $\lambda = \frac{2\pi}{k}$, de l'ordre de 50 µm, le produit $\delta_C k$ vaut 15 ou 150 selon que la vitesse vaut $10\ \mu m \cdot s^{-1}$ ou $1\ \mu m \cdot s^{-1}$.

Nous pouvons donc faire l'approximation : $\delta_C k >> 1$. Par conséquent :

$$q \approx \frac{1}{2\delta_C}\sqrt{4\delta_C^2 k^2}, \text{ soit : } \boxed{q \approx k}$$

Copyrighted material

Hidden page

Hidden page

On en déduit : $$\omega \approx \frac{GV}{m\Delta C_0} + kD\left(\frac{1}{\delta_C} - \frac{G}{m\Delta C_0}\right).$$

Or : $$\frac{\frac{kDG}{m\Delta C_0}}{\frac{GV}{m\Delta C_0}} = \frac{kD}{V} = k\delta_C >> 1.$$

On peut donc négliger le premier terme pour parvenir finalement au résultat :

$$\omega \approx kD\left(\frac{1}{\delta_C} - \frac{G}{m\Delta C_0}\right),$$

soit encore : $$\boxed{\omega \approx kD\left(\frac{V}{D} - \frac{G}{m\Delta C_0}\right)}$$

On constate que $\omega > 0$ si et seulement si : $V > \frac{DG}{m\Delta C_0}$.

• Le front ne se déforme que si l'exponentielle réelle est croissante dans le temps (instabilité du front plan) c'est-à-dire $\omega > 0$. Ce n'est le cas qu'au-delà d'une **vitesse critique** :

$$\boxed{V_C = \frac{DG}{m\Delta C_0}}$$

• Le résultat obtenu est en accord avec les faits expérimentaux présentés dans l'introduction au problème. Le gradient thermique G est bien un facteur stabilisant puisque la vitesse critique est une fonction croissante de G. En revanche, plus le saut de concentration ΔC_0 est élevé, plus la vitesse critique est faible, et donc moins l'interface plane est stable : l'instabilité de Mullins et Sekerka sera dès lors plus facilement observable.

La présence d'impuretés est donc un facteur déstabilisant. Toutefois, la diffusion de matière, qui tend à homogénéiser leur concentration, est un facteur stabilisant : en effet, la vitesse critique est proportionnelle au coefficient de diffusion de Br_2 dans la phase liquide.

• ***Numériquement***, pour les valeurs données, on trouve : $\mathbf{V_C = 6{,}9\ \mu m \cdot s^{-1}}$.

Copyrighted material

Index

A, B

Ailette de refroidissement, 110

C

Capacité thermique, 14
Chaleur latente de changement d'état, 52
Changement d'état, 48, 51
Clapeyron (formule de), 52
Clausius (inégalité de), 42
Compressibilité, 13
– isentropique (coefficient de), 13
– isotherme (coefficient de), 13, 44, 66
Condition d'équilibre entre phases, 49
Conditions
– aux limites, 100
– initiales, 100
Conductance thermique, 103
Conduction thermique, 86
Conductivité thermique, 88
Convection, 86
Covolume molaire, 18

D

Diffusion
– de particules, 92
– de quantité de mouvement, 97
– thermique, 86
Diffusivité thermique, 92
Dilatation isobare (coefficient de), 13

E

Échelle de longueur et de temps caractéristiques des phénomènes de diffusion, 99
Énergie
– interne, 6
– libre, 9, 43, 55
Enthalpie libre, 10, 47, 49, 56
Entropie, 6, 14
Équation
– d'état, 12
– de conservation de l'énergie, 88
Équilibre
– liquide-vapeur, 51, 63
– thermodynamique, 6
– thermodynamique local, 87
Exergie, 63

F

Fick (loi de), 93
Flux thermique, 86
Fonction
– caractéristique, 6, 10
– d'état, 6
Fourier (loi de), 86

G, H

Gaz parfait (modèle du), 7
Gibbs (énergie de), 10
Hélium, 64

I

Identité thermodynamique, 6
Instable (équilibre), 61

J

Joule (lois de), 21
Joule-Gay Lussac (détente de), 18, 38
Joule-Thomson (détente de), 23

L

Legendre (transformation de), 10

M

Maxwell (relations de), 11
Métastable (équilibre), 61
Monobare (évolution), 45
Monotherme (évolution), 42, 55
Monotherme et monobare (évolution), 56
Mullins et Sekerka (instabilité de), 146

N

Nucléation, 61

P

Palier de liquéfaction, 50
Paramètre
– de contrôle (extérieur), 38
– intérieur, 38
Phénomènes de transport, 125
Planck-Nernst (troisième principe de), 10
Point
– critique, 54
– triple, 50, 54
Potentiel thermodynamique
– F*, 42
– G*, 45
– S, 39
Pression de vapeur saturante, 51

R, S, T

Résistances thermiques (association de), 104
Stabilité de l'équilibre, 44
Transformation réversible, 50
Travail maximal récupérable, 55

V

Van der Waals (fluide de), 65
Variable
– interne, 38, 40
– naturelle, 6
Variables conjuguées, 9

Copyrighted material

Hidden page

Hidden page

Copyrighted material



Titres disponibles en deuxième année dans les filières PC et PSI...

En Mathématiques
- Analyse PC
- Analyse PSI
- Algèbre et géométrie PC
- Algèbre et géométrie PSI

En Chimie
- Chimie organique PC
- Thermodynamique-Matériaux PC
- Chimie PSI

Livres d'exercices
- Mathématiques PC-PSI
- Physique PC / Physique PSI

En Physique
- Optique MP-PC-PSI-PT
- Mécanique MP-PC
- Électromagnétisme PC-PSI
- Physique des ondes PC-PSI
- Thermodynamique PC-PSI
- Mécanique des fluides PC-PSI
- Électrotechnique PSI
- Électronique PSI

LES NOUVEAUX

Précis

BRÉAL

Une collection tenant compte de vos besoins et de vos contraintes, conçue pour vous aider tout au long de l'année à préparer efficacement les concours.

- **Un cours complet et très clair**, illustré de nombreux exemples, pour comprendre et assimiler.
- **Des pages de méthode**, facilement mémorisables, pour acquérir les savoir-faire et les réflexes nécessaires.
- **De nombreux exercices corrigés**, variés et progressifs, pour s'entraîner régulièrement.

Les Nouveaux Précis Bréal sont **la collection de référence** pour réussir sa prépa et intégrer une grande école d'ingénieurs.

BRÉAL, L'ÉDITEUR DES PRÉPAS

Réf. : 209.0364
ISBN : 2 7495 0402 3
www.editions-breal.fr

Copyrighted material